

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre de Docteur-Ingénieur

par

Robert FAURE

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE LA CYCLISATION

DE PROPARGYLOXYALCANOLS SUBSTITUÉS

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 4 Décembre 1965 devant la Commission d'Examen

MM. J. COLONGE	Président
J. CHOPIN	} Membres du Jury
G. DESCOTES	
A. ARSAC	

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre de Docteur-Ingénieur

par

Robert FAURE

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE LA CYCLISATION
DE PROPARGYLOXYALCANOLS SUBSTITUÉS

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 4 Décembre 1965 devant la Commission d'Examen

MM. J COLONGE Président
J. CHOPIN
G. DESCOTES
A. ARSAC

} Membres du Jury





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553406_0016

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée

SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique
DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle CALAIS	Mathématiques C.S.U.
GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie Minérale
COLOBERT	Physiologie
AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C.S.U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mle LAMOURE	Biologie végétale

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

=====

A MON MAITRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR J. COLONGE
DIRECTEUR
DE L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON
TITULAIRE DE LA CHAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

Hommage de profonde et respectueuse gratitude.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR G. DESCOTES
CHEF DE LABORATOIRE
A L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON

En témoignage de ma reconnaissance.

A MES PARENTS

A MA FEMME.

Le présent travail a été effectué de 1962 à 1965
au Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences
de LYON.

Avant de l'exposer, nous tenons à exprimer à
Monsieur le Professeur J. COLONGE notre profonde reconnais-
sance pour la bienveillance avec laquelle il nous a toujours
conseillé.

Nous remercions Monsieur le Professeur G. DESCOTES
pour la constance avec laquelle il a dirigé nos travaux.

Nous sommes heureux de remercier Messieurs les
Professeurs, J. CHOPIN et A. ARSAC d'avoir accepté de faire
partie de notre jury.

Cette étude n'a pu être entreprise et menée à bien
que grâce à l'aide matérielle de la FRANCAISE DES MATIERES
COLORANTES. Nous exprimons toute notre gratitude à cette
Société et, en particulier, à Monsieur A. LIENHART, Directeur
de l'usine de SAINT-CLAIR-du-RHONE, ainsi qu'à Monsieur A. ARSAC,
Chef du Service de Recherches, dont les conseils nous ont été
très utiles.

Nous tenons à remercier le personnel du Service de
Microanalyse C.N.R.S., en particulier Monsieur R. SEMET, son
Directeur, pour leur collaboration aussi amicale que dévouée.

Nos remerciements iront également au Service R.M.N.
qui s'est chargé, avec tant de gentillesse, de réaliser nos
spectres.

Enfin, nous n'oublierons pas d'avoir une pensée
particulière pour nos camarades de laboratoire qui ont su
créer une ambiance de travail sympathique et agréable.

INTRODUCTION

L'étude de la cyclisation des propargyloxyalcanols substitués constitue l'objet de ce présent travail. Comme les alcools γ - et δ -acétyléniques, ces composés peuvent subir une cyclisation pour former des dioxannes-1-4 insaturés dont les structures et les propriétés sont encore mal connues. La synthèse de tels dérivés, abordée de manière incomplète dans un brevet (1) paru au cours de nos travaux, s'est avérée délicate du fait de la formation de plusieurs isomères de position. Notre travail s'est ainsi divisé en trois parties :

Dans une première partie, nous avons comparé deux méthodes de préparation de propargyloxyalcanols à partir de matières premières simples telles qu' α -glycols et époxydes.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié plus spécialement la cyclisation des propargyloxyalcanols en milieu alcalin.

Enfin, dans une dernière partie, nous avons abordé l'étude des propriétés des paradioxènes-2 substitués et, en particulier, une réaction d'addition sur la double liaison faisant partie de l'enchaînement d'un éther-oxyde vinylique.

PREMIERE PARTIE

PREPARATION DE PROPARGYLOXYALCANOLS SUBSTITUES

La synthèse des propargyloxyalcanols a été réalisée selon deux méthodes :

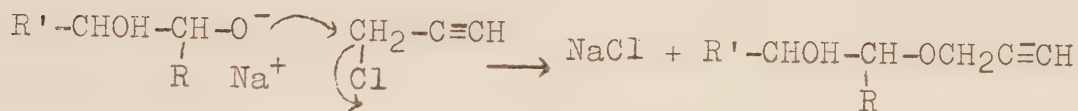
- action du chlorure de propargyle sur les α -glycolates métalliques
- addition de l'alcool propargylique sur les époxydes.

Ces deux méthodes générales font l'objet des deux chapitres suivants :

CHAPITRE I

ACTION DES DERIVES MONOSODES D' α GLYCOLS SUR LE CHLORURE DE PROPARGYLE

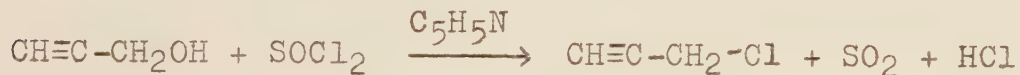
La réaction employée peut se schématiser :



I - BIBLIOGRAPHIE =====

Connu depuis 1875 (2), le chlorure de propargyle n'a été employé en synthèse organique que depuis 1940, époque à laquelle son obtention a été facilitée par la fabrication à l'échelle industrielle de l'alcool propargylique.

La méthode donnant le meilleur rendement en chlorure de propargyle a été indiquée par J. COLONGE et R. GELIN (3) qui synthétisent ce produit par action du chlorure de thionyle sur l'alcool propargylique en présence de pyridine :



En appliquant la méthode de synthèse des éthéroxydes selon le procédé de WILLIAMSON (4), il est possible d'envisager la préparation des propargyloxyalcanols à l'aide du chlorure de propargyle.

Des produits que nous avons synthétisés par cette méthode, le propargyloxy-2 éthanol-1, seul connu, fut obtenu par W. CROXALL et N. DAWSON (1) d'une part, TAKAHASHI et MATSUMOTO (5) d'autre part, par action de l'alcool propargylique sur l'oxyde d'éthylène.

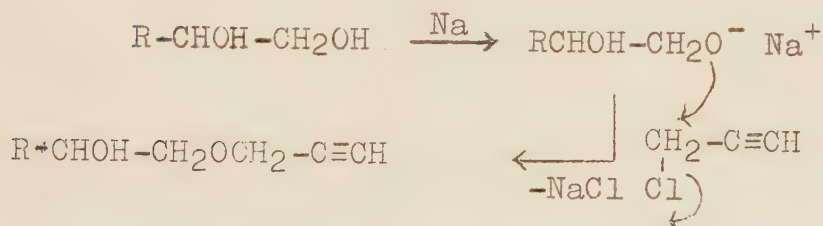
II - RESULTATS OBTENUS

=====

L'obtention de propargyloxyalcanols résulte d'une substitution nucléophile de l'alcoolate sur l'halogénure acétylénique vrai. Si, pour les glycols symétriques ($R=R'$) il suffit de réaliser la seule monosodation en opérant dans des conditions expérimentales définies, par contre dans le cas des glycols dissymétriques ($R \neq R'$) il semble logique d'admettre la sodation préférentielle du groupement hydroxylique le plus acide, cette acidité étant dans l'ordre :

OH primaire > OH secondaire > OH tertiaire

Nous aurions donc l'équation :



La structure des propargyloxyalcanols ainsi obtenus est d'ailleurs confirmée par la deuxième méthode d'obtention de ces dérivés décrite dans le second chapitre (page 11).

Le tableau suivant montre les résultats expérimentaux obtenus :

TABLEAU I

Action du chlorure de propargyle sur le diol $RCHOHCHOHR'$

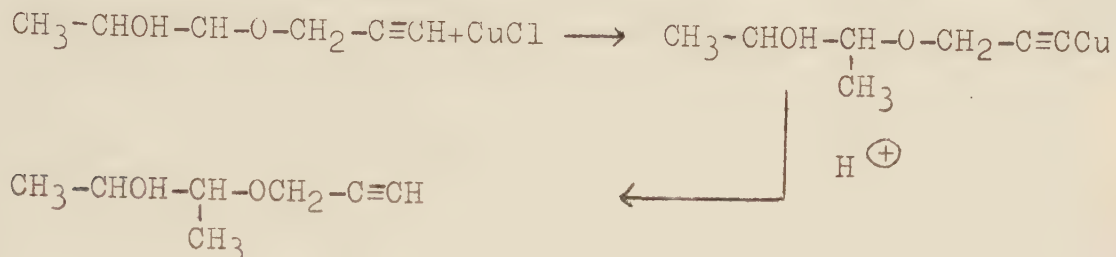
Glycol de départ	Produit obtenu	Rendement
$R=R'=H$	$CH\equiv C-CH_2OCH_2CH_2OH$	45 %
$R=CH_3 \quad R'=H$	$CH_3CHOHCH_2OCH_2C\equiv CH$	45 %
$R=R'=CH_3$	$CH_3CHOH-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-OCH_2C\equiv CH$	28 %
$R=C_6H_5 \quad R'=H$	cyclisation	8 %
 cis+trans	cyclisation	7 %

Les propargyloxyalcanols ne sont donc obtenus qu'à partir de glycols à bas poids moléculaire et à point d'ébullition relativement peu élevé (180 à 200°C).

Dans le cas des diols plus lourds (cyclohexanediol-1-2 et phényléthanediol) les dérivés acétyléniques attendus soumis, en milieu alcalin, à des températures proches de la température d'ébullition des diols se cyclisent directement en composés hétérocycliques oxygénés décrits dans la deuxième partie de ce travail (page 26).

La purification des propargyloxyalcanols obtenus s'est avérée délicate. En effet, nous sommes obligés d'utiliser un excès de diol de départ par rapport au chlorure de propargyle. Ce diol est difficilement séparable du produit réactionnel. Pour les glycols de faible poids moléculaire tels que le butanediol-2-3, la distillation fractionnée est

inopérante et il est nécessaire de passer par le dérivé cuivreux du propargyloxyalcanol correspondant, puis de régénérer le propargyloxyalcanol en milieu acide selon les équations :



Dans les autres cas, les différences de solubilité dans l'eau et l'éther du glycol et du propargyloxyalcanol suffisent pour mener à bien la purification du produit cherché.

III - PARTIE EXPERIMENTALE

=====

1) Préparation du chlorure de propargyle

La méthode de préparation est celle de J. COLONGE et R. GELIN (3) utilisant l'action de l'alcool propargylique sur le chlorure de thionyle en présence de pyridine.

Le mode opératoire est le suivant :

Dans un tricol de 1000 cc, muni d'une boule à brome, d'un réfrigérant ascendant et d'un thermomètre plongeant dans le ballon, on place 136 g de chlorure de thionyle (1 mole et un excès de 15 %); on fait ensuite couler par l'intermédiaire de la boule à brome un mélange équimoléculaire de 56 g d'alcool propargylique et de 79 g de pyridine. On règle l'addition des réactifs de manière à maintenir la température en dessous de 40°C (Si la température s'élève au dessus de cette valeur, le rendement se trouve abaissé). Lorsque l'addition des réactifs est terminée, on laisse réagir une heure à température ambiante puis on reprend le tout par une solution de carbonate de sodium à 10 %. La couche organique qui se sépare est décantée, séchée sur sulfate de sodium et ensuite distillée. On recueille la fraction 55-60°C. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 60 %.

2) Méthode générale de préparation des propargyloxyalcanols

Dans un tricol muni d'un réfrigérant ascendant, d'une boule à brome et d'une agitation mécanique, on place 2,5 moles de diol. (Dans le cas des diols solides, c'est-à-dire dans les cas du phényléthanediol et du cyclohexanediol, on dissout auparavant ces diols dans du toluène); on ajoute ensuite 0,5 g de sodium. Le mélange est chauffé et agité de façon à amorcer la réaction. Après disparition du sodium, on en ajoute à nouveau par petits fragments, 23,5 g (au total : 1 mole). Le mélange s'échauffe et l'on maintient la température en dessous de 120°C à l'aide d'un bain d'eau froide. Quand tout le sodium est dissous dans le diol, on refroidit le mélange à 55°C et on ajoute par l'intermédiaire de la boule à brome 10 g de chlorure de propargyle. On chauffe le mélange réactionnel, à l'aide d'un bain-marie, à reflux pendant un quart d'heure. Puis on ajoute, goutte à goutte, le reste du réactif soit 65 g (au total, 1 mole de chlorure de propargyle). L'addition dure environ une demi-heure. Le chauffage au bain-marie bouillant est maintenu pendant une heure. Après refroidissement et décantation du sel formé, on ajoute ensuite la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre le sel, puis on extrait à l'éther. La couche étherée, lavée plusieurs fois à l'eau afin d'éliminer le diol en excès, est ensuite séchée sur sulfate de sodium. Enfin, on recueille le propargyloxyalcool par distillation. Si le produit n'est pas suffisamment pur, on le reprend par l'éther, lave de nouveau la couche étherée à l'eau, sèche et redistille.

3 - Composés obtenus

Les composés obtenus sont du type :



a) propargyloxy-2 éthanol-1 (I) $R=R'=H$ $C_5H_8O_2$

Liquide incolore; Rdt=45%, Eb₇₆₀:178°C; $n_D^{25}=1,4478$;
 $d_4^{25}=1,0155$

Analyse $C_5H_8O_2$: C_{calc}:60,05% H_{calc}:59,88%
 C_{Tr} : 8,05% H_{Tr} : 7,88%

Constantes physiques données par W.J. CROXALL et N.D. DAWSON (1) : Eb_{20mm}: 80-90°C $n_D^{25}=1,4480$.



b) propargyloxy-1 propanol-2 (I) $R=CH_3R'=H$ $C_6H_{10}O_2$

Liquide incolore; Rdt=45%; Eb₇₆₀:174°C; $n_D^{25}=1,4478$;
 $d_4^{25}=1,0155$

Analyse $C_6H_{10}O_2$: C_{calc}:63,15% H_{calc}: 8,79%

C_{Tr} :62,50% H_{Tr} : 8,84%

c) propargyloxy-3 butanol-2 (I) $R=R'=CH_3$ $C_7H_{12}O_2$

α) précipitation du dérivé cuivreux

Nous avons utilisé la méthode de préparation des acétylures cuivreux selon J. COLONGE et A. VARAGNAT (6) employant un mélange de chlorure cuivreux et de chlorure d'ammonium.

Mode opératoire : 90 g de chlorure d'ammonium, 22 g de chlorure cuivreux, 400 cc d'eau et 50 g de mélange contenant le propargyloxy-3 butanol-2 à purifier sont placés dans un tricol muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant ascendant et d'un thermomètre. On agite le tout jusqu'à dissolution complète des constituants. On neutralise ensuite à l'aide d'ammoniaque commerciale. L'acétylure jaune précipite. Il est recueilli par filtration sur buchner et séché.

β) Régénération du produit purifié

Cette régénération se fait par traitement acide de l'acétylure formé plus haut :

Mode opératoire : l'acétylure cuivreux est dissous dans la quantité juste nécessaire d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique N. On extrait ensuite à l'éther le produit organique, 10 l lave la couche étherée trois fois avec une solution de carbonate de sodium à 10 %; sèche sur sulfate de sodium et distille. Nous recueillons ainsi une faible quantité de propargyloxy-3 butanol-2 pur.

Le propargyloxy-3 butanol-2 est un liquide incolore; Rdt=27%; Eb₇₆₀:176-178°C; $n_D^{25}=1,4481$; $d_4^{25}=1,018$

Analyse C_{calc}:65,64% H_{calc}: 9,30%

$C_7H_{12}O_2$ C_{Tr} :65,17% H_{Tr} : 9,37%

Le rendement initial de la condensation du butane-
diol-2-3 sur le chlorure de propargyle a été estimé par
chromatographie en phase vapeur sur le mélange brut
(Colonne Apiezon L à 150°C en isotherme).

d) Réactions effectuées à partir du cyclohexanediol-1-2

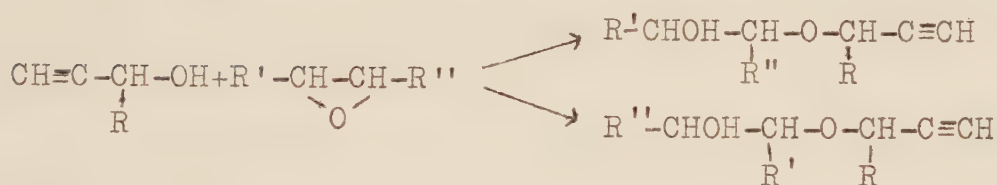
(cis-trans) et du phenyl-ethanediol

Ces réactions faites dans les conditions habituelles
ne nous ont pas permis d'isoler les produits attendus soit :
le propargyloxy-1 cyclohexanol-2 (cis + trans) et le pro-
pargyloxy-1 phenyl-2 ethanol-2, ces produits s'étant cycli-
sés au fur et à mesure de leur formation.

CHAPITRE II

ADDITION DES ALCOOLS ACETYLENIQUES VRAIS SUR LES EPOXYDES

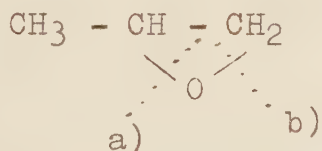
La réaction générale envisagée est la suivante :



I - BIBLIOGRAPHIE

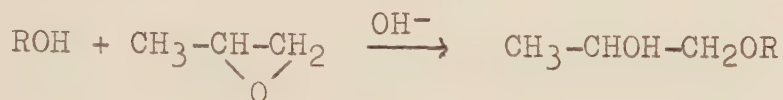
Dans ces synthèses, nous avons fait agir l'alcool propargylique et le butyne-3 ol-2 sur l'oxyde de propylène et l'alcool propargylique sur l'epoxycyclohexane et l'oxyde de styrène.

L'ouverture de l'oxyde de propylène par les alcools a été assez étudiée et le sens de cette ouverture selon a) ou b) :

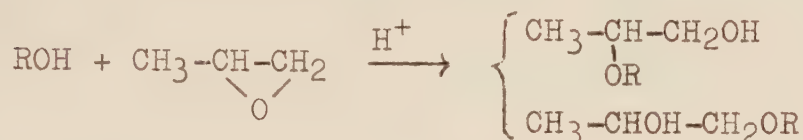


a fait l'objet de nombreux travaux.

Les premiers résultats ont été publiés par A.A.PETROV (7) (8). L'auteur condense ainsi des alcools sur l'oxyde de propylène en milieu acide et alcalin et réalise l'ouverture de la fonction époxyde selon b) en milieu alcalin :

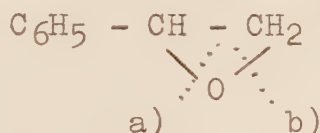


La condensation en milieu acide entraîne l'ouverture de la fonction époxyde selon les deux sens a) et b) :



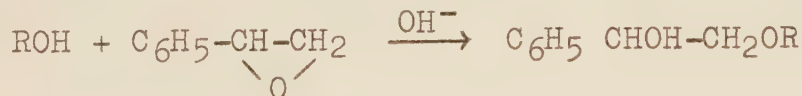
La plupart des auteurs ayant ensuite travaillé dans ce domaine (9) (10) (11) (12) (13) (14) (15) (16) sont d'accord sur les conclusions de l'auteur précité : en milieu alcalin, ouverture de la fonction époxyde dans le sens b), en milieu acide, ouverture selon les deux sens a) et b).

L'ouverture de la fonction époxyde de l'oxyde de styrène selon les sens a) ou b) :



soulève beaucoup plus de contestations. Les résultats obtenus varient selon chaque auteur, du fait sans doute de la difficulté de séparation et de distinction des produits obtenus.

A. Kaelin (17), S. Winstein (18), W. Reeve et I. Christoffel (19) et D. Swern (20) pensent que l'ouverture de la fonction époxyde de l'oxyde de styrène en milieu alcalin par action des alcools se fait selon le sens b) suivant la réaction :

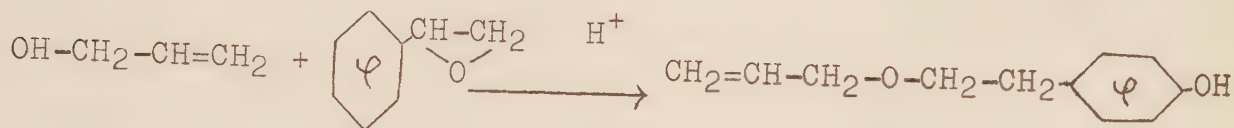


Selon C. O'Guss (21) (22) l'ouverture alcaline se ferait dans le sens a), mais serait aussi fonction du catalyseur et du solvant employé dans la réaction.

Dans le cas d'une condensation en milieu acide, l'ouverture de la fonction époxyde se ferait principalement dans le sens a) si l'on s'en réfère à S. WINSTEIN (18) SWERN (20), C. O'GUSS (21) (22) W. REEVE et I. CHRISTOFFEL (19), T. COHEN et ses collaborateurs (23).

Au contraire, W.S. HICKINBOTTOM et D.R. HOGG (24) pensent obtenir dans les mêmes conditions l'ouverture de la fonction époxyde dans le sens b).

Signalons enfin que l'action d'un alcool sur l'oxyde de styrène peut s'accompagner d'une transposition signalée par F.N. HAYES (25) et E. BRITTON et A. SEXTON (26). C'est ainsi que l'action de l'alcool allylique sur l'oxyde de styrène en milieu acide conduit à un phénol :



Dans le cas de l'ouverture de l'époxycyclohexane, celui-ci étant un époxyde symétrique, le seul problème qui se pose est de savoir si le produit obtenu par condensation d'un alcool a une structure cis ou trans. La structure trans est prévisible et paraît confirmée (27) (28) (29) (30) (31).

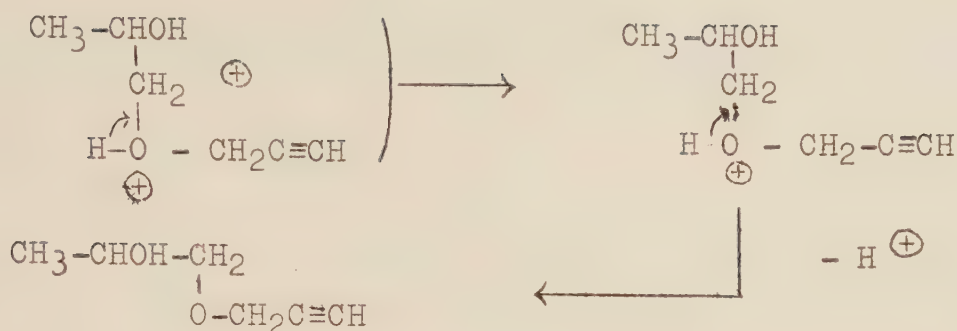
II - PARTIE THEORIQUE

=====

A - Addition nucléophile sur l'oxyde de propylène

a) en milieu alcalin :

En présence d'une base, l'anion formé à partir de l'alcool propargylique attaque préférentiellement la molécule d'oxyde de propylène sur le carbone le moins substitué du fait de son caractère plus électrophile et de son encombrement stérique minimum. Le schéma réactionnel est le suivant :

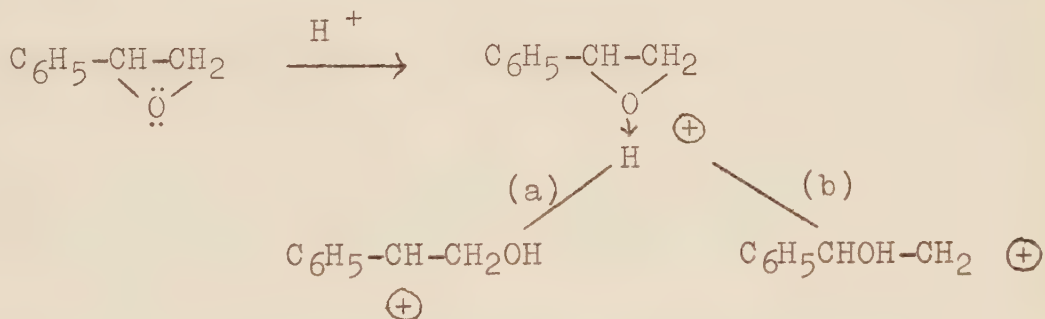


L'expérience montre la formation de ces deux produits.

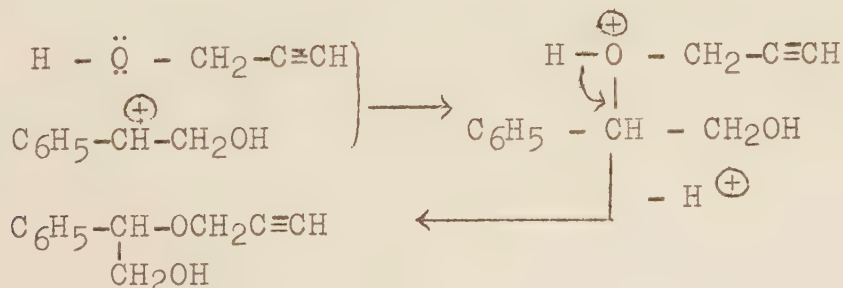
B - Addition nucléophile sur l'oxyde de styrène de l'alcool propargylique

a) en milieu acide

La molécule d'oxyde de styrène sous l'action d'un proton se transforme en un ion oxonium susceptible d'évoluer vers un carbocation par ouverture du pont époxyde selon les équations :



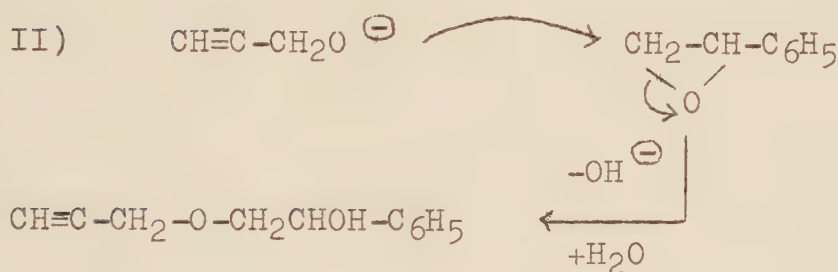
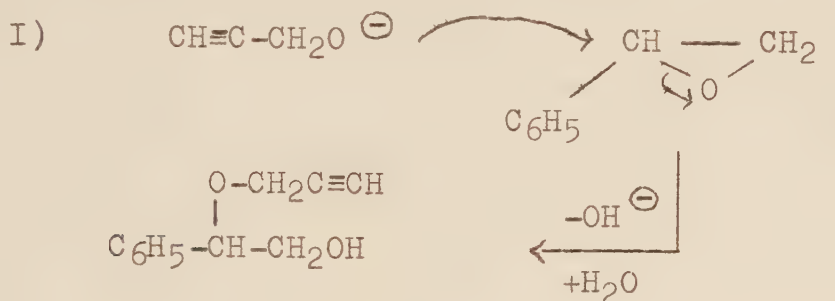
Du fait de sa stabilisation par résonance, la formation préférentielle du carbocation selon a) est nettement prévisible et doit conduire au propargyloxyalcanol à fonction primaire



La formation d'un seul produit réactionnel confirme la sélectivité de l'ouverture de l'époxyde en milieu acide.

b) en milieu alcalin

L'anion alcoolate formé en milieu alcalin peut éventuellement attaquer le carbone terminal ou le carbone le moins substitué puisque l'effet inductif négatif du groupe phényle accentue le caractère électrophile du carbone médian (contrairement au cas de l'oxyde de propylène) :

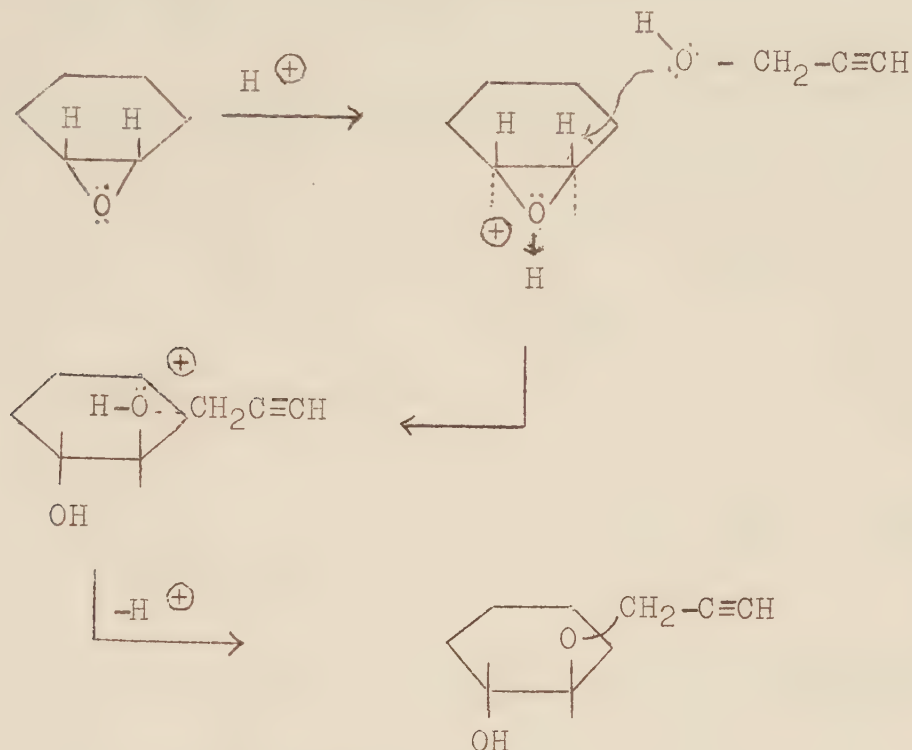


L'expérience montre effectivement la formation des deux propargyloxyalcanols indiqués ci-dessus.

C - Addition nucléophile sur l'époxy-1-2 cyclohexane de l'alcool propargylique

L'ouverture trans diaxiale des époxydes constitue une règle stéréochimique bien connue sous le nom de règle de FURST & PLATTNER (32). Les composés disubstitués formés peuvent ensuite subir une interconversion vers une forme trans diequatoriale éventuellement plus stable. Dans le cas de l'époxy-1-2 cyclohexane, l'ouverture de la fonction époxyde en milieu acide suit

le même mécanisme que précédemment schématisé d'après les réactions suivantes; le propargyloxyalcanol obtenu doit présenter une configuration essentiellement trans :



III - PARTIE EXPERIMENTALE

=====

A - Méthode générale de préparation

Dans un tricol surmonté d'un réfrigérant muni d'une agitation mécanique et d'une boule à brome, on place une mole (56 grammes) d'alcool propargylique et le catalyseur (qui peut être un gramme de potasse, de sodium ou deux gouttes d'acide chlorhydrique concentré suivant le milieu à obtenir). On introduit ensuite goutte à goutte l'époxyde (une mole) et chauffe une heure à reflux, ou deux à trois heures au bain-marie. On extrait ensuite à l'éther, lave à l'eau, sèche la couche étherée et distille le produit.

B - Préparation des époxydes

L'oxyde de propylène et l'oxyde de styrène sont des

produits commerciaux.

L'époxy-1-2 cyclohexane a été préparé à partir du cyclohexène en deux étapes (33) (34) :

α) action de l'eau de javel sur le cyclohexène en présence de phosphate monopotassique selon (33).



β) passage à l'époxyde



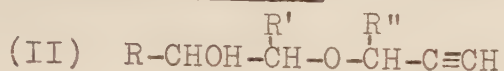
α) Préparation de la monochlorhydrine du cyclohexanediol trans

Dans un tricol d'un litre, muni d'une agitation mécanique, d'une boule à brome et d'un thermomètre, on place 90 grammes de phosphate monopotassique ($\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$, $2\text{H}_2\text{O}$), 150 cc d'eau distillée et 40 grammes de cyclohexène commercial. On refroidit extérieurement à l'aide d'un bain de glace de façon à amener la température du mélange entre 0°C et 5°C. Puis on fait tomber goutte à goutte 250 cc d'eau de javel à 47-50 degrés chlorométriques. On règle le débit de façon à ce que la température ne dépasse pas 15°C. L'addition d'hypochlorite dure un peu plus d'une heure; quand celle-ci est terminée, on maintient encore l'agitation pendant environ une heure. On détruit le chlore actif restant, s'il y a lieu, par une solution de bisulfite de sodium. La masse réactionnelle est filtrée sur buchner afin de séparer le phosphate dialcalin. Le précipité est bien lavé à l'éther, le filtrat est également épuisé à l'éther et les solutions étherées sont réunies puis distillées. Une première fraction passant à 76°C sous 15 mm correspond à la chlorhydrine CIS (3 à 4 grammes), la deuxième fraction correspond à la chlorhydrine trans : $\text{Eb}_{15\text{mm}}$: 84°C. Le rendement est de 65 %.

B) Préparation de l'époxy-1-2 cyclohexane

Dans un ballon de 500 cc muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant ascendant, on place la chlorhydrine et la quantité théorique de soude en pastille nécessaire dissoute dans de l'eau (150 cc d'eau pour 1/4 mole de réactif). On agite ensuite pendant environ une heure. La couche organique est décantée, neutralisée et rectifiée. Nous obtenons ainsi l'époxyde. Eb₇₆₀mm: 131°C, avec un rendement de 65 %.

C - Produits obtenus



1 - propargyloxy-1 propanol-2 (II) R'=R''=H R=CH₃

obtenu par condensation en milieu alcalin de l'alcool propargylique sur l'oxyde de propylène. Rdt: 37 %.

Ce produit présente les mêmes caractéristiques physiques et spectrales que le produit obtenu dans le chapitre premier (page 9)

Eb₇₆₀: 174°C, n_D²⁵= 1,4480, d₄²⁵= 1,0155.

2 - mélange propargyloxy-1 propanol-2 (II) R'=R''=H R=CH₃
propargyloxy-2 propanol-1 (II) R=R''=H R'=CH₃

obtenu par condensation en milieu acide de l'alcool propargylique sur l'oxyde de propylène. Rdt: 35 %

Liquide incolore, Eb₇₆₀: 174°C, d₄²⁵= 1,015, n_D²⁵= 1,4450

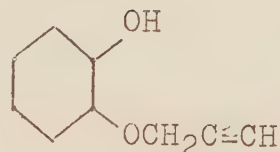
Les spectres infra-rouge de ce mélange et du propargyloxy-1 propanol-2 sont superposables.

La chromatographie en phase gazeuse du mélange sur colonne Apiezon L (isotherme 150°C) donne deux pics dans le rapport 62-38 %

temps de rétention : propargyloxy-1 propanol-2 (32%): 2'

temps de rétention : propargyloxy-2 propanol-1 (68%): 2'40"

3 - propargyloxy-2 cyclohexanol-1 trans



obtenu par condensation en milieu acide de l'époxy-1-2 cyclohexane sur l'alcool propargylique Rdt: 35 % Composé difficile à purifier.

Liquide incolore, Eb_{20mm}: 120°C n_D²⁵= 1,4791 d₄²⁵=1,02

Analyse C₉H₁₄O₂ $\left\{ \begin{array}{ll} C_{\text{calc}}: 70 \% & C_{\text{Tr}}: 69,28 \% \\ H_{\text{calc}}: 9,10\% & H_{\text{Tr}}: 9,01 \% \end{array} \right.$

par chromatographie en phase gazeuse (colonne Apiezon L à 200°C) on n'obtient qu'un seul pic.

4 - propargyloxy-2 phényl-2 éthanol-1 (II R=R''=H R'=C₆H₅)

obtenu par condensation en milieu acide de l'alcool propargylique sur l'oxyde de styrène. Rdt: 60 %.

Liquide incolore et visqueux: Eb_{14mm}: 148-149°C n_D²⁵:1,5320 d₄²⁵= 1,07

Analyse C₁₁H₁₂O₂ $\left\{ \begin{array}{ll} C_{\text{calc}}: 74,97 \% & C_{\text{Tr}}: 74,78 \% \\ H_{\text{calc}}: 6,86 \% & H_{\text{Tr}}: 6,95 \% \end{array} \right.$

Ce produit, chromatographie en phase gazeuse sur colonne Apiezon L et silicone Rubber SE 30, donne un seul pic.

La structure de ce produit a pu être vérifiée grâce à sa cyclisation qui fera l'objet de la seconde partie de ce travail (page 26).

5 - propargyloxy-2 phényl-2 éthanol-1 (A) (II R=R''=H R'=C₆H₅)
et propargyloxy-2 phényl-1 éthanol-1 (B)

(II R=C₆H₅ R'=R''=H)

obtenu par condensation en milieu alcalin sur l'oxyde de styrène de l'alcool propargylique : Rdt: 37 %

Liquide incolore, Eb_{14mm}: 146-151°C $n_D^{25} = 1,5305$
 $d_4^{25} = 1,070$

Analyse C₁₁H₁₂O₂ $\left\{ \begin{array}{ll} C_{calc}: 74,97 \% & C_{Tr}: 74,89 \% \\ H_{calc}: 6,86 \% & H_{Tr}: 6,92 \% \end{array} \right.$

Nous obtenons 40 % de produit A et 60 % de produit B. La chromatographie en phase gazeuse faite dans les mêmes conditions que précédemment, montre deux pics dont celui obtenu plus haut (paragraphe 4) dans les proportions précitées.

Signalons enfin la parfaite identité des spectres infra-rouge du produit A et du mélange A et B.

6 - Méthyl-3 oxa-4 heptyne-1 ol-6 (II R=R'=CH₃ R'=H)

obtenu par condensation en milieu alcalin sur l'oxyde de propylène du butyne-1 ol-3, réaction conduisant à un seul produit (un pic en chromatographie en phase gazeuse sur colonne Apiezon L à 180°C) - Rdt: 32 %.

Liquide incolore, Eb_{760mm}: 168°C $n_D^{25} = 1,4365$ $d_4^{25} = 1,0176$

Analyse C₇H₁₂O₂ $\left\{ \begin{array}{ll} C_{calc}: 65,64 \% & C_{Tr}: 65,54 \% \\ H_{calc}: 9,37 \% & H_{Tr}: 9,35 \% \end{array} \right.$

La structure de ce produit sera confirmée par sa cyclisation étudiée dans la deuxième partie de ce travail.

D - Spectres Infra-rouge des propargyloxyalcanols substitués obtenus

Les spectres Infra-rouge des propargyloxyalcanols substitués présentent les bandes caractéristiques dues à leurs groupements alcool, acétylénique vrai et éthéroxyde.

Sur tous les spectres effectués, nous trouvons :

à 3.450 cm⁻¹ : une bande forte caractéristique de la fonction alcool;

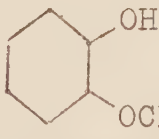
à 3.280 cm⁻¹ : une bande forte caractéristique de la fonction acétylénique.

- à 2.150 cm^{-1} : une bande faible due également à la
fonction acétylénique vraie;
- à $1050-1150\text{ cm}^{-1}$: une série de bandes fortes dues à la
fonction éthéroxyde.

CONCLUSIONS DES DEUX CHAPITRES

Nous avons, dans cette première partie, préparé des propargyloxyalcanols substitués par deux voies différentes : action du chlorure de propargyle sur un monoglycolate de sodium (méthode A), et action de l'alcool propargylique sur un époxyde (méthode B). Lorsque le glycol ou l'époxyde de départ est symétrique, la structure du produit est déterminée sans ambiguïté. Dans le cas contraire, deux structures sont possibles. Le recoupement des deux méthodes nous a permis, par comparaison des propriétés physiques et des spectres Infra-rouge des produits obtenus, de définir leur structure.

Le tableau suivant rend compte des résultats obtenus par les deux méthodes :

Propargyloxycarbinol R-CHOH-CH-O-CH-C≡CH R' R''	Rendement	
	Méthode A	Méthode B
R=R'=R''=H	45 %	W. CROXALL & N. DAWSON : 60 % * a)
R=CH ₃ R'=R''=H	45 %	37 % b)
R=R''=H R'=CH ₃	-	22 % (+13% autre isomère) a)
R=C ₆ H ₅ R'=R''=H	cyclisation	22 % (+15% autre isomère) b)
R=R''=H R'=C ₆ H ₅	cyclisation	60 % a)
R=R'=CH ₃ R''=H mélange cis-trans	27 %	-
 trans OCH ₂ C≡CH	cyclisation	35 % a)

* a) en milieu acide

b) en milieu alcalin

TABLEAU II

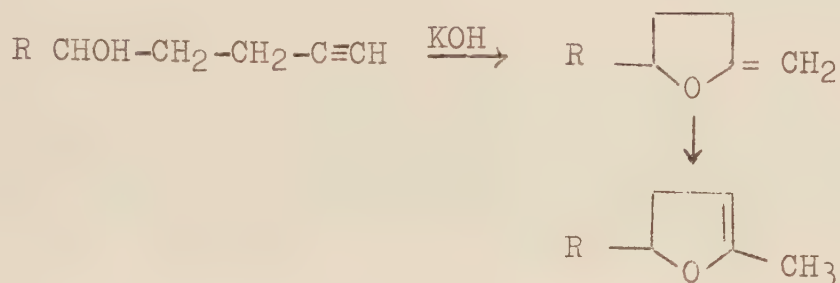
Ce tableau permet une comparaison des rendements entre les deux méthodes, nettement favorable à la méthode B :

Sauf dans le cas du propargyloxyalcanol ($R=CH_3$, $R'=R''=H$), cette dernière méthode est préférable à la première car les conditions expérimentales selon B évitent en particulier la cyclisation du composé obtenu.

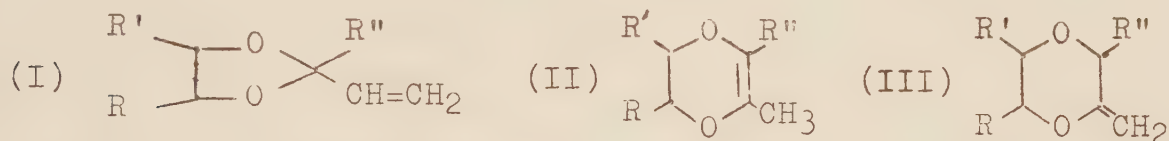
DEUXIEME PARTIE

CYCLISATION DE PROPARGYLOXYALCANOLS SUBSTITUES

Le chauffage en milieu alcalin d'alcools γ -et δ -acétyléniques provoque leur cyclisation en dérivés dihydrofuraniques



Les propargyloxyalcanols substitués préparés précédemment doivent en principe, comme tous les alcools γ - et δ -acétyléniques, se cycliser de la même façon. C'est l'étude de cette cyclisation que nous avons faite dans cette partie de notre travail, cyclisation qui nous conduira à des composés hétérocycliques des types (I), (II) et (III)



dont l'étude spectrale Infra-rouge et de résonance paramagnétique nucléaire a été faite. D'autre part, les synthèses d'identification des dérivés (I), (II) et (III) ont été réalisées selon des méthodes déjà décrites.

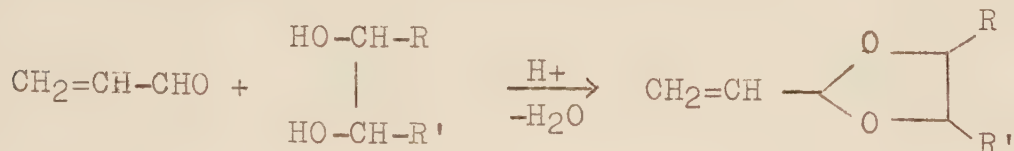
I - BIBLIOGRAPHIE GENERALE

La bibliographie a été faite sur les trois différents types de produits obtenus après cyclisation des propargyloxyalcanols : les dialcoyl-4,5 vinyl-2 dioxolanne-1,3 (I), les trialcoyl-3,5,6 méthyl-2 paradioxènes-2 (II) et les trialcoyl-3,5,6 méthylène-2 paradioxannes (III).

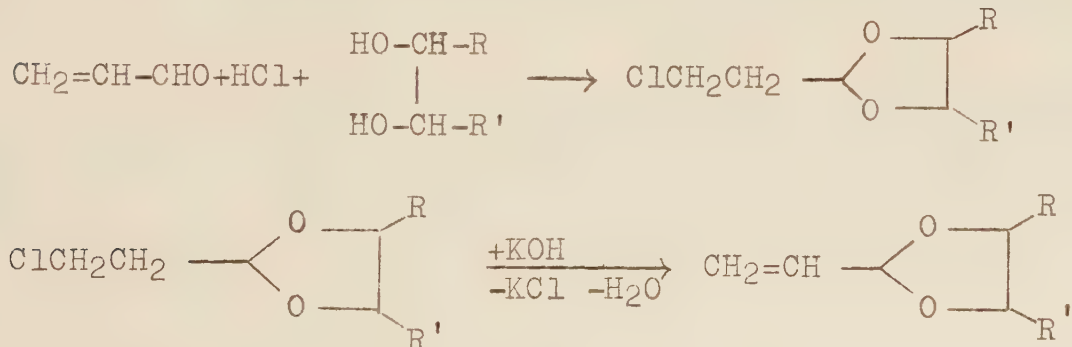
a) vinyl-2 dioxolanne-1,3 substitués (I)

Les produits du type (I) ($R=R'=R''=H$, $R=R''=H$ $R'=CH_3$, $R=R'=CH_3$ $R''=H$, $R=R''=H$ $R'=C_6H_5$) sont des acétals cycliques de l'acroleïne qui peuvent être préparés de deux manières :

- soit par action directe de l'acroleïne sur un diol en milieu faiblement acide suivant la réaction :



- soit par action de l'acroleïne sur le glycol en présence d'une quantité équimoléculaire d'acide chlorhydrique gazeuse, suivie d'une déchlorhydratation selon :

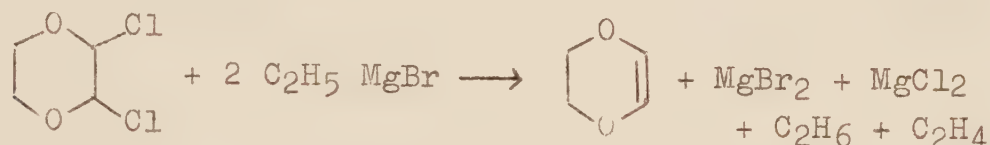


Les composés $R=R'=H$, $R=R'=CH_3$ et $R=H$ $R'=CH_3$ ont été préparés par la première (35) (36) (37) et la seconde méthode (38) (39) (40) (41).

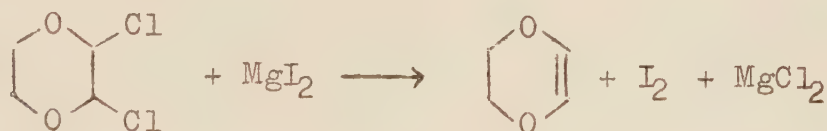
C'est ce second procédé que nous avons utilisé lors de la fabrication de dialcoyl-4,5 vinyl-2 dioxolanne-1,3 (I).

b) paradioxènes-2 substitués (II)

R.K. SUMMERBELL (42) fut le premier à préparer le paradioxène-2 par action du bromure d'éthylmagnésium sur le dichloro-2-3 paradioxanne.



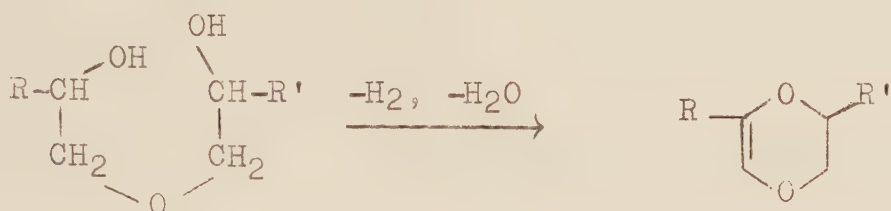
Cette réaction a été ensuite reprise par C.J. WEST (43). R.K. SUMMERBELL (44) introduit ensuite une variante à cette méthode et remplace le bromure d'éthylmagnésium par l'iodure de magnésium.



Le même auteur (45) réussit ensuite à préparer le chloro-2 paradioxène-2 par action de la diméthylaniline sur le dichloro-2-3 paradioxanne. M.J. ASTLE et WILLIAMS (46) obtiennent le même résultat par décomposition thermique du dichloro-2-3 paradioxanne.

Ce n'est que plus récemment que l'on a préparé des paradioxènes-2 substitués. En 1957, J. BELL (47) isole comme sous-produit de réaction le diméthyl-2-6 paradioxène-2 et le méthyl-2 paradioxène-2 par déshydrogénation catalytique de glycols.

Depuis, R.K. SUMMERBELL (48) a réalisé la synthèse de trialkoyl-3,5,6 paradioxènes-2 par chauffage de glycols en présence de chromite de cuivre. Ces glycols subissent une déshydrogénation avant de se cycliser et de se déshydrater selon :



Les produits préparés par l'auteur sont ceux correspondant aux groupements :



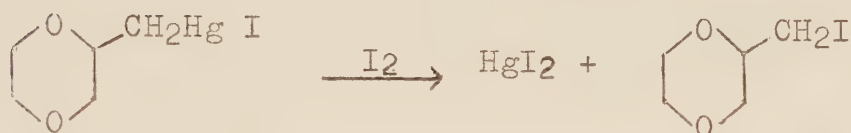
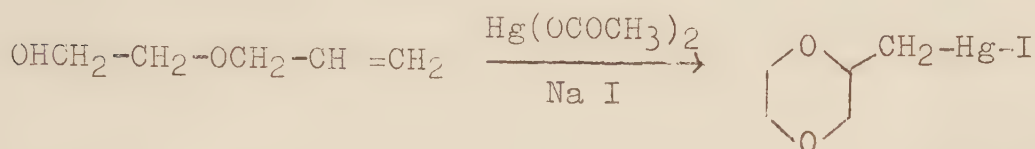
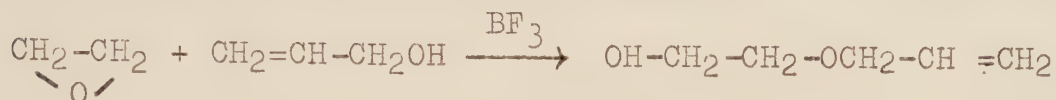
Signalons que l'auteur a fait cette réaction également sur l'hydroxy-2 2'propyloxy-2' cyclohexanol-1, réaction qui devait conduire théoriquement au cyclohexano [b] paradi-oxène-2, mais il n'a pu isoler ce produit que nous avons préparé par une autre méthode.

Enfin, dans un brevet publié au cours de nos travaux (1) W.J. CROXALL et M.D. DAWSON ne décrivent que la synthèse du méthyl-2 paradi-oxène-2 après distillation du propargyloxy-2 éthanol-1 sur potasse. Ces dernières données bibliographiques sont nettement incomplètes vis à vis de nos propres résultats signalés plus loin.

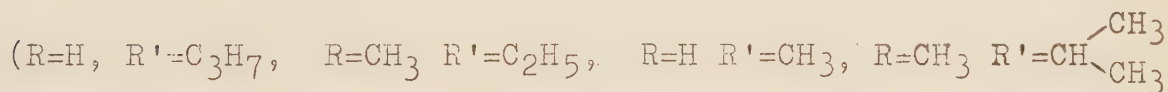
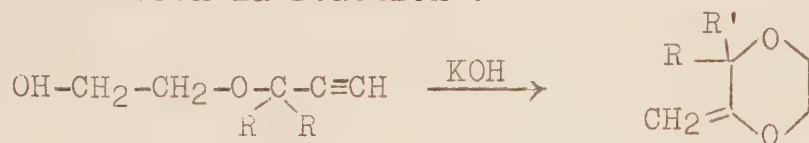
c) méthylène-2 paradi-oxannes substitués (III)

Les méthylène-2 paradi-oxannes substitués, du fait de leur double liaison juxtanucléaire sont des produits peu stables ayant tendance à s'isomériser en méthyl-2 paradi-oxènes-2 substitués à double liaison intracycliques. Cette isomérisation observée par G. EGLINTON (49) et R. PAUL (50) sur les dihydropyrannes et dihydrofurannes s'applique aux paradi-oxènes. Du fait de leur manque de stabilité, ces produits sont très peu connus et n'ont été que rarement isolés.

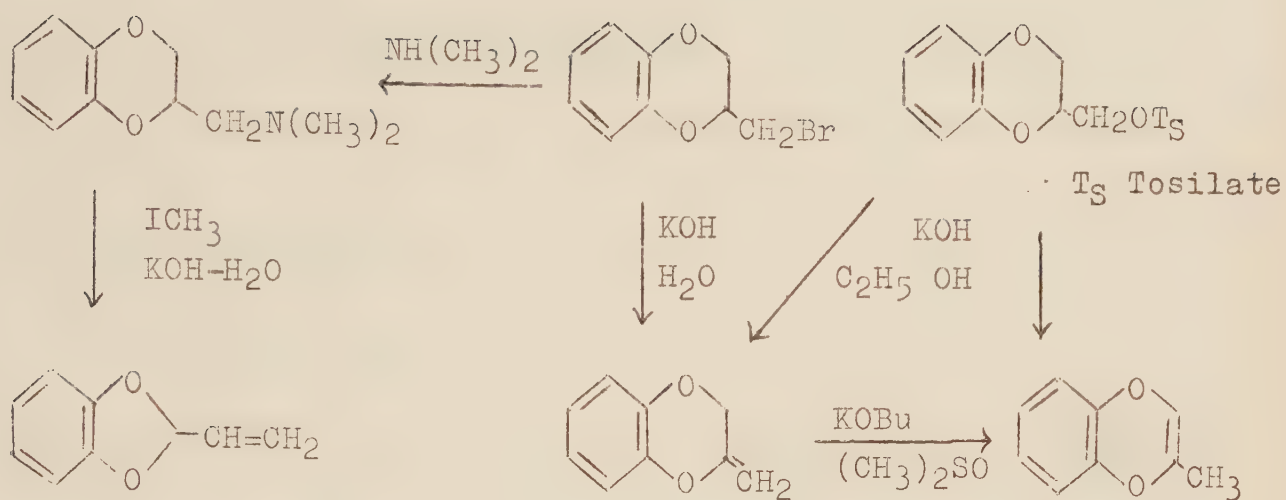
R.K. SUMMERBELL (51) (52) (53) a cependant préparé le méthylène-2-3 paradioxanne, le méthylène-2 paradioxanne, et le diméthylène-2,5 paradioxanne par action de la potasse sur le composé iodométhylé correspondant suivant les réactions.



Signalons les préparations de dialcoyl-3,3' méthylène-2 paradioxannes faites par W.J. CROXALL et N.D. DAWSON (54) en distillant sur potasse des propargyloxyalcanols di-substitués selon la réaction :



A.R. KATRITSKY (55) (56) prépare le méthyl-2 benzoparadioxène, le méthylène-2 benzoparadioxanne et le vinyl-2 benzodioxolanne-1-3 par la suite de réactions

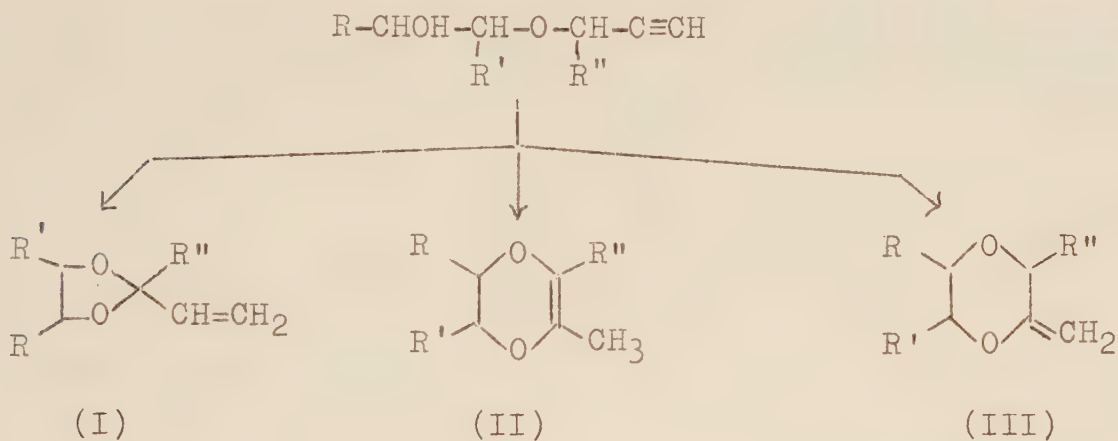


II - PARTIE THEORIQUE

A - RESULTATS OBTENUS

1) Produits formés

La cyclisation des propargyloxyalcanols précédemment préparés conduit généralement à un mélange de trois isomères constitué de dialcoyl-4,5 vinyl-2 dioxolanne-1,3 (I), de tri-
alcoyl-3, 5, 6 méthyl-2 paradioxène-2 (II) et de trialcoyl-3,
5, 6 méthylène-2 paradioxanne-1, 4 (III) :



a) $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$, b) $\text{R}=\text{CH}_3$ $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$, c) $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$, d) $\text{R}=\text{R}''=\text{H}$
 $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, e) $\text{R}=\text{R}''=\text{CH}_3$ $\text{R}'=\text{H}$, f) $\text{R}=\text{R}'=-(\text{CH}_2)_4$ $\text{R}''=\text{H}$, g) $\text{R}''=\text{H}$ $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$

2) Cas particuliers

Dans les cas des propargyloxyalcanols : $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$
 $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$ et $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}''=\text{R}=\text{H}$, nous n'avons pas obtenu de composé
 (III) car le haut point d'ébullition des produits de formation

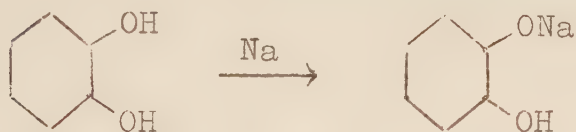
facilite l'isomérisation du composé (III) en composé (II) plus stable.



Dans le cas du propargyloxy-2 cyclohexanol-1 trans et dans le cas du propargyloxyalcanol $R=R''=CH_3$ $R'=H$, nous n'avons pas obtenu de dioxolanne, nous essaierons de donner une explication de ce fait en étudiant le mécanisme de la réaction (page 50).

3) Stereochimie du cyclohexano [b] paradioxène-2

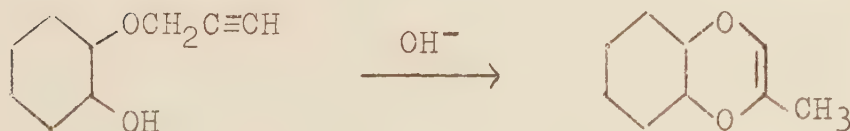
Partant du propargyloxy-2 cyclohexanol-1 trans, nous devons obtenir par cyclisation le cyclohexano [b] méthyl-2 paradioxène-2 trans. Ceci a été vérifié par l'obtention parallèle du mélange des cyclohexano [b] méthyl-2 paradioxène-2 cis et trans selon les réactions :



mélange cis + trans



mélange cis + trans

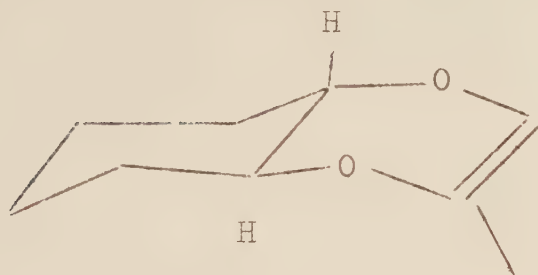


mélange cis + trans

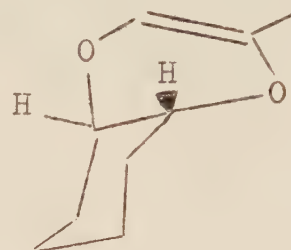
Les deux stéréoisomères du produit final ont pu être séparés par chromatographie préparative du fait de leurs différences de structure.

Si leurs spectres Infra-rouge sont identiques, leurs spectres RMN présentent une différence caractéristique introduite par les positions des protons de jonction, soit diaxiaux, soit axiaux équatoriaux.

Structure trans



Structure cis



Ainsi, contrairement aux données de W. CROXALL et M. DAWSON (1), le mélange obtenu après réaction est donc complexe, mais il peut être séparé par chromatographie en phase vapeur et il peut être identifié par des méthodes spectrales et par des méthodes chimiques de synthèse.

B - METHODES D'IDENTIFICATION

I - METHODES SPECTRALES

L'étude initiale du mélange présentait d'assez grandes difficultés avant l'emploi de la chromatographie préparative à la fin de nos travaux. La séparation réalisée, l'identification spectrale devint assez aisée par les méthodes infra-rouge et surtout de résonance paramagnétique nucléaire.

a) Etude infra-rouge

α) dioxolannes-1, 3 (I)

Les spectres de ces produits sont caractérisés par les bandes éthéroxyde et celles dues à la double liaison vinylique.

Les bandes éthéroxyde sont des bandes fortes trouvées dans la région 1050-1100 cm^{-1} .

Les bandes vinyliques sont dans les régions suivantes :

- | | | |
|--|--|---|
| - 3080-3090 cm^{-1} | (très faibles) | } dues aux vibrations
C-H éthyléniques |
| - 3010-3020 cm^{-1} | (simple décrochement) | |
| - 1640-1650 cm^{-1} | (très faibles et quelquefois inexistantes dues aux vibrations C-C) | |
| - 975-985 cm^{-1}
& 930-940 cm^{-1} | (bandes fortes dues aux vibrations C-H éthyléniques) | |

Il est à remarquer que ces dernières bandes sont quelquefois déplacées par rapport à celles observées pour la plupart des spectres de composés à groupement vinyle, situées en général dans les régions 910-920 cm^{-1} et 980-990 cm^{-1} .

β) Paradioxènes-2 (II)

Les spectres de ces produits sont caractérisés par les bandes étheroxydes (2 bandes fortes dans la région 1050-1200 cm^{-1}), les bandes du groupe méthyle (2 bandes fortes à 1380 cm^{-1} et 1450 cm^{-1}) et celles dues à la double liaison apparaissant :

- à 3090 cm^{-1} : bande faible due aux vibrations C-H éthyléniques. Dans les spectres de produits ayant une double liaison du même type, cette bande est trouvée dans la région 3010-3030 cm^{-1} . L'origine de cette bande est pourtant confirmée par le fait qu'elle n'apparaît pas dans le triméthyl-2, 3, 6 paradioxène-2, à double liaison entièrement substituée.
- à 1695-1700 cm^{-1} : une bande forte due aux vibrations C-C de la double liaison. Cette bande est attendue, en général, dans la région 1620-1660 cm^{-1} . Ce déplacement a déjà été observé par R.K. SUMMERBELL (53) et J.B. MILLERS (57) qui postulent que l'introduction de radicaux alcoylés sur la double liaison d'un cycle déplace cette bande vers les grandes longueurs d'onde. Ce fait vient d'être vérifié plus récemment sur des dihydropyrannes substitués (58).
- à 860 cm^{-1} : une bande forte due aux vibrations C-H éthyléniques.

Signalons l'existence de certaines bandes, en particulier dans la région 700-900 cm^{-1} , difficilement expliquables.

γ) Méthylène dioxannes (III)

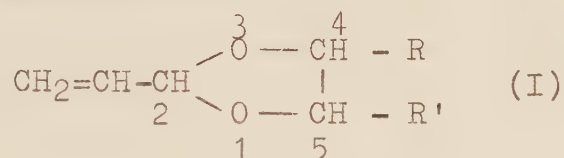
Seul le spectre du méthylène-2 méthyl-6 paradi-oxanne a été réalisé, le produit employé étant mélangé à un petit pourcentage de diméthyl-2-6 paradioxène-2, son isomère le plus stable.

Ce spectre est caractérisé par les bandes éthéroxydes (bandes fortes dans la région 1050-1200 cm^{-1}) et celles dues à la double liaison apparaissant :

- à 3100 cm^{-1} : bande très faible due aux vibrations C-H éthyléniques
- à 1660 cm^{-1} : bande forte due aux vibrations C-C de la double liaison
- à 895 cm^{-1} : bande moyenne. Cette bande apparait également dans les spectres de paradioxènes substitués. Il est donc difficile de dire si elle est due à la double liaison ou au cycle de la molécule.

b) Etude RMN

α) dioxolannes-1, 3 (I)



La présence de plusieurs stéréoisomères et d'enchaînements d'atomes complexes rend difficile l'interprétation des spectres.

Le point commun à tous les spectres est une série de raies correspondant à quatre protons : les trois portés par la double liaison vinylique et celui porté par le carbone (2) déplacé vers les champs faibles du fait de la proximité des deux atomes d'oxygène.

Influencés également par les atomes d'oxygène, les protons portés par les carbones (4) et (5) subissent un déplacement vers 3, 2 - 4, 3 ppm. Ce déplacement sera plus important si le groupe R en α est un groupe phényle et se situera dans la région 4, 8 - 5 ppm.

Dans le cas où $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, la molécule n'étant pas plane, il en résulte que les quatre protons portés par les carbones (4) et (5) ne sont pas équivalents, d'où la présence d'un multiplet à très faibles constantes de couplage

dans la région 3,85 ppm au lieu d'un singulet.

Enfin, les groupes méthyles en α des carbones (4) et (5) doivent donner des doublets situés vers 1,1 - 1,35 ppm. La présence de plusieurs doublets permet de déceler les mélanges de stéréoisomères.

Le tableau suivant résume les raies obtenues dans les spectres étudiés.

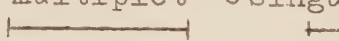
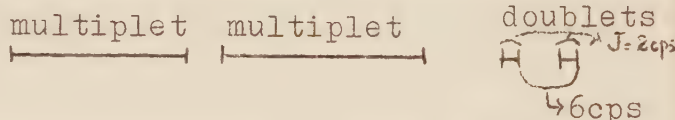
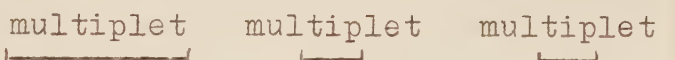
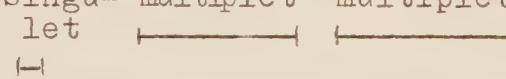
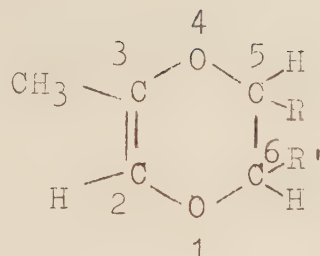
Produits	Nombre d'isomères possibles	Raies									
R=H R'=H	1	multiplet ~ singulet 									
R'=CH ₃ R=H	2	multiplet multiplet doublets 									
R=R'=CH ₃	4	multiplet multiplet multiplet 									
R=H R'=C ₆ H ₅	2	singulet multiplet multiplet 									
ppm	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	champ croissant

TABLEAU III

E. CASPI et ses collaborateurs (59) ont réalisé les spectres R.M.N. du méthyl-2 éthyl-2 dioxolanne-1, 3, lauryl-2 dioxolanne-1-3 et du bis 2, 2' dioxolanne-1, 3. Les valeurs trouvées pour les déplacements chimiques des différents groupes d'atomes sont voisines des nôtres.

β) paradioxènes-2 (II)



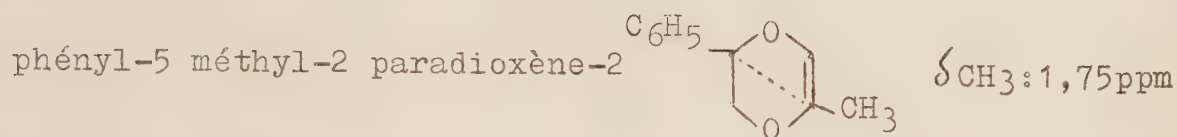
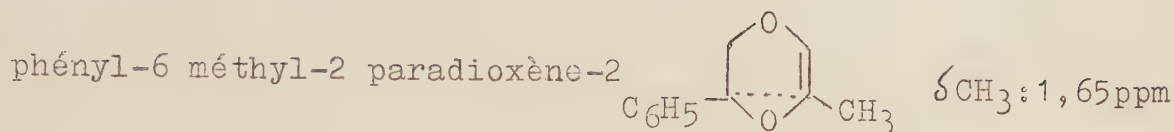
Le point commun des spectres destrialcoyl-3,5,6 méthyl-2 paradioxènes-2 résulte de la présence d'un groupe méthyle et d'un proton porté par la double liaison. L'interaction mutuelle de ces groupes se traduira par des signaux caractéristiques : un doublet vers 1,6-1,7 ppm (constante de couplage $J=1,2$ cps) donné par le groupe méthyle du fait de son couplage avec le proton voisin. Ce proton donne un quadruplet vers 5,6 - 5,7 ppm avec même constante de couplage.

Dans le cas du triméthyl-2,3,5 paradioxène-2, du fait de la présence de deux groupes méthyles sur la double liaison, nous ne trouverons qu'un singulet à 1,6 ppm.

Influencés, comme dans le cas des dioxolannes, par les atomes d'oxygène, les protons portés par les carbones (5) et (6) subissent un déplacement vers les champs faibles à 3,2 - 4,3 ppm et à 4,8 - 5 ppm, s'ils sont à proximité d'un groupe phényle. Comme pour les dioxolannes, dans le cas où $R=R'=H$, les quatre protons portés par les carbones (5) et (6) ne donneront pas un singulet, mais un multiplet à très faibles constantes de couplage vers 3,85 ppm.

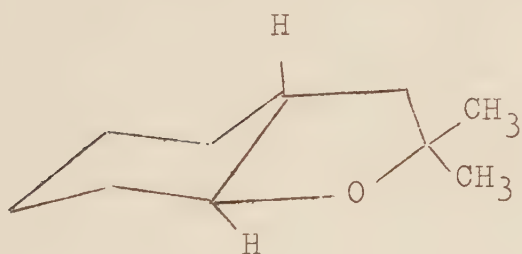
Les groupes méthyles en des carbones (5) et (6) influencés par les protons voisins donneront des doublets vers 1,1 - 1,35 ppm.

L'influence d'un groupe phényle peut s'exercer sur des protons plus éloignés du groupe phényle. C'est ainsi que le doublet émis par le groupe méthyle du phényl-6 méthyl-2 paradioxène-2 se trouve déplacé vers les champs faibles par rapport au doublet correspondant du phényl-5 méthyl-2 paradioxène-2, produit dans lequel le groupe méthyle est plus éloigné du groupe phényle :



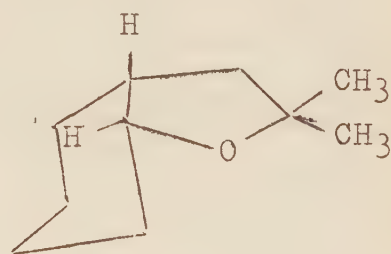
Dans le cas des deux stéréoisomères du cyclohexano [b] méthyl-2 paradioxène-2, la différence des deux spectres R.M.N. doit apparaître dans la position des raies émises par les protons de jonction des cycles. Effectivement, ces deux protons donnent un multiplet vers 3,3 - 3,5 ppm pour le produit trans et un multiplet dans la région 3,7 - 4 ppm, donc déplacé vers les champs faibles pour le produit cis. Ces valeurs rejoignent celles trouvées par A.I. MEYERS et K. BABURAO (60) dans le cas des deux stéréoisomères du diméthyl-2,2 cyclohexano [b] tétrahydrofuranne.

Structure trans



$$\delta_H = 3,2 \text{ ppm}$$

Structure cis

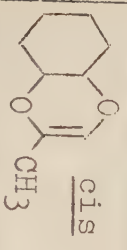
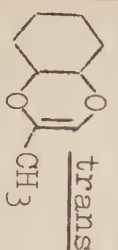


$$\delta_H = 3,8 \text{ ppm}$$

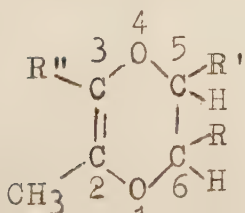
(3,3-3,5 ppm) dans le cas du cyclohexano [b] méthyl-2 paradi-oxène-2 trans) (3,7 - 4 ppm dans le cas du cyclohexano [b] méthyl-2 paradiosène-2 cis).

Le tableau suivant résume les résultats trouvés à propos des trialkoyl-3,5,6 méthyl-2 paradiosène-2.

TABLEAU IV

Signaux donnés par les groupes					
Produits	CH ₃ ①	CH ₃ ②	H ③	H ④	Autres groupes
R=R'=R''=H	doublet 1, 7 ppm J=1, 2cps	-	quadruplet 5, 7 ppm J=1, 2cps	singulet 3, 85 ppm	-
R=R'=H R=CH ₃	doublet 1, 6 ppm J=1, 2cps	doublet 1, 3 ppm J=6cps	quadruplet 5, 7 ppm J=1, 2cps	multiplet 3, 3-4 ppm	-
R=R'=CH ₃ R''=H cis+trans	2 doublets 1, 6-1, 7 ppm J=1, 2cps	multiplet 1, 1-1, 3 ppm	2 quadruplets 5, 6-5, 7 ppm J=1, 2cps	multiplet 3, 3-4 ppm	-
R=R'=CH ₃ R''=H	Singulet 1, 6 ppm	doublet 1, 1-1, 2 ppm J=6cps	-	multiplet 3, 3-4 ppm	-
R''=R'=H R=C ₆ H ₅	doublet 1, 7 ppm J=1, 2cps	-	quadruplet 5, 75 ppm J=1, 2cps	multiplet 3, 3-4, 9 ppm	Singulet 7, 2 ppm (groupe phényle)
R''=R=H R'=C ₆ H ₅	doublet 1, 6 ppm J=1, 2cps	-	quadruplet 5, 85 ppm J=1, 2cps	multiplet 3, 3-4, 9 ppm	singulet 7, 2 ppm (groupe phényle)
 <u>cis</u> CH ₃	doublet 1, 6 ppm J=1, 2cps	-	quadruplet 5, 7 ppm J=1, 2cps	multiplet 3, 7-4 ppm	multiplet 1, 2-2, 1 ppm (groupes-CH ₂ - du cycle)
 <u>trans</u> CH ₃	doublet 1, 6 ppm J=1, 2cps	-	quadruplet 5, 7 ppm J=1, 2cps	multiplet 3, 3-3, 5 ppm	multiplet 1, 2-2, 1 ppm (groupes-CH ₂ - du cycle)

CH₃ ①: groupes méthyles portés par la dble liaison
 CH₃ ②: groupes méthyles portés par les carbones 5 & 6
 H₃: proton porté par le carbone 3
 H₂: protons portés par les carbones 5 & 6.



II - METHODES D'IDENTIFICATION CHIMIQUE

Le mélange initial obtenu de produits (I), (II) et (III) considéré, au préalable, comme produit pur, présentait quelques réactions ou transformations chimiques curieuses.

Le chauffage prolongé du mélange provoquait une isomérisation de l'un des isomères en un autre puisque le chromatogramme obtenu après traitement thermique était simplifié; le troisième pic disparaissait en effet au profit du second et, en même temps, on notait une évolution du spectre Infra-Rouge avec, principalement, la disparition d'une bande à 1660 cm^{-1} .

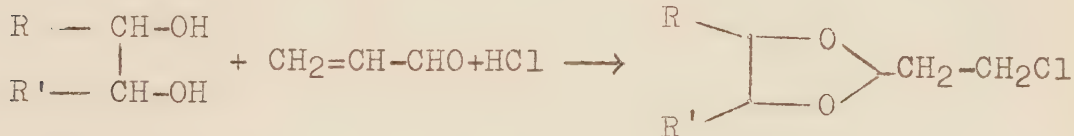
Les essais d'hydrolyse acide en présence de 2,4-dinitrophénylhydrazine conduisaient à l'obtention de la 2,4 dinitrophénylhydrazone de l'acroleine.

Ces deux faits expérimentaux semblaient montrer une isomérisation thermique de l'un des constituants du mélange et, d'autre part, une structure acétalique capable d'engendrer par traitement acide, l'acroleine. Sur ces données et en vue de confirmer les structures (I) et (III) ainsi décelées, nous avons réalisé la synthèse de ces composés en utilisant des méthodes de préparation précédemment décrites.

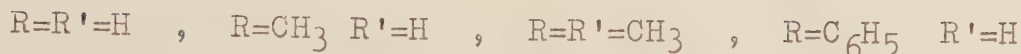
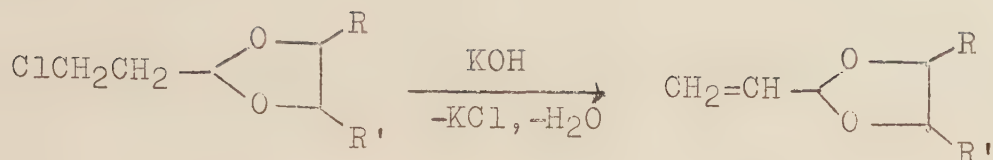
1) Préparation de dialcoyl-4,5 vinyl-2 dioxolanne-1,3 (I)

La synthèse a été réalisée en deux étapes selon H. HIBBERT (38) :

- a) action d'un mélange équimoléculaire d'acroleine et d'acide chlorhydrique sur un diol



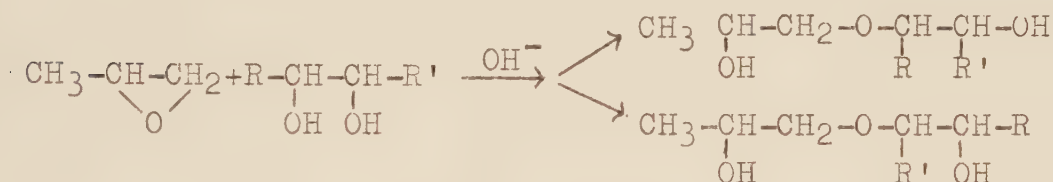
- b) déchlorhydratation du produit obtenu



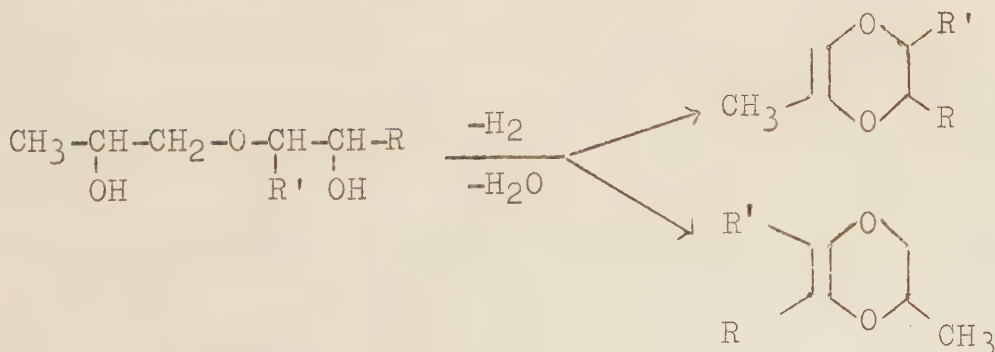
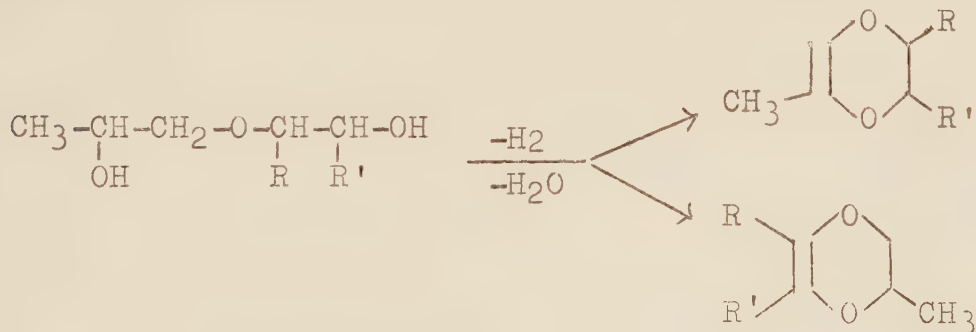
2) Préparation de triaicoyl-3,5,6 méthyl-2 paradiexènes-2 (II)

Selon la méthode donnée par R.K. SUMMERBELL (48) comportant deux étapes :

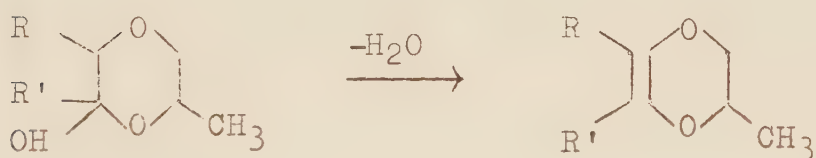
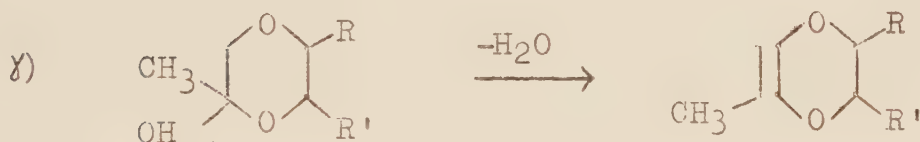
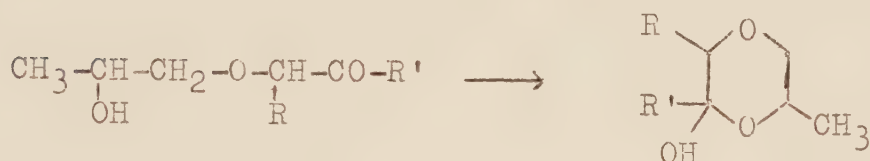
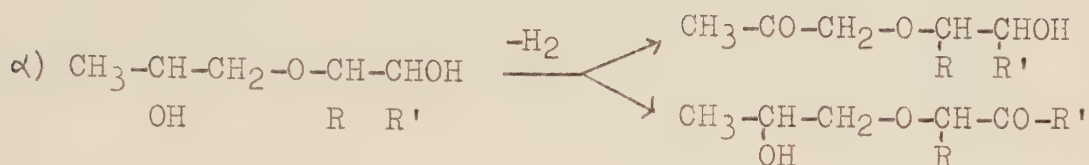
a) condensation d'un diol sur l'oxyde de propylène en milieu alcalin



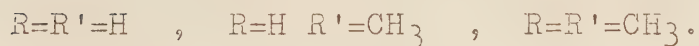
b) cyclisation par distillation des produits obtenus sur chromite de cuivre



Le mécanisme de cette cyclisation serait, suivant R.K. SUMMERBELL, le suivant :



La réaction a été effectuée dans les cas :

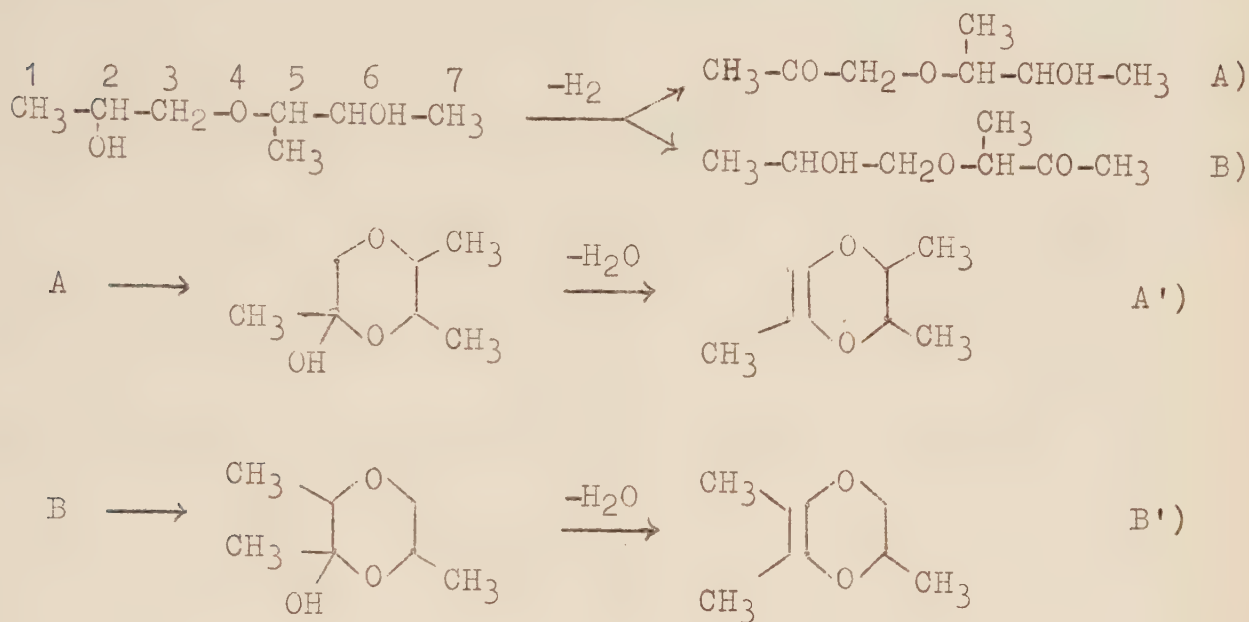


Pour $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, la déshydrogénation se fera préférentiellement sur l'alcool secondaire et nous aurons donc finalement le seul : méthyl-2 paradioxène-2.

Pour $\text{R}=\text{H} \quad \text{R}'=\text{CH}_3$, les deux fonctions alcools du diol distillé sur chromite de cuivre jouent le même rôle

et le seul produit final obtenu sera le diméthyl-2-6 para-dioxène-2.

Pour $R=R'=\text{CH}_3$, la déshydrogénation peut se faire sur les deux fonctions alcool, mais, logiquement, de façon préférentielle sur l'alcool α substitué porté par le carbone (6).



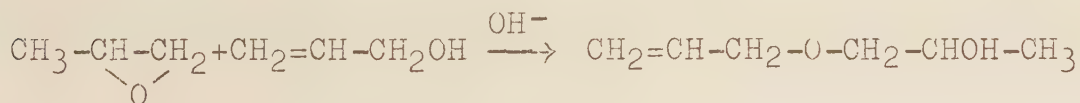
L'expérience montre l'obtention des deux produits avec majorité de composé B') (55 % - 45 %).

3) Préparation du méthylène-2 méthyl-6 paradioxanne

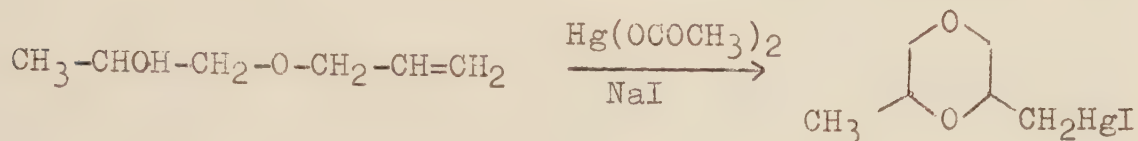
Ce produit a été synthétisé suivant la méthode employée par R.K. SUMMERBELL (51) (52) (53) pour la préparation de composés analogues.

La synthèse se fait en quatre étapes :

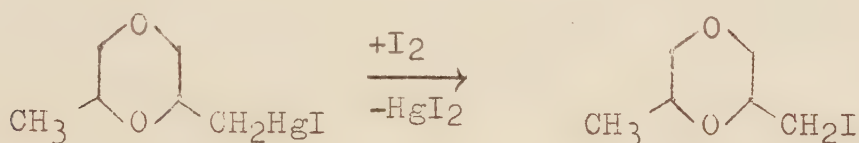
a) action de l'oxyde de propylène sur l'alcool allylique en milieu alcalin



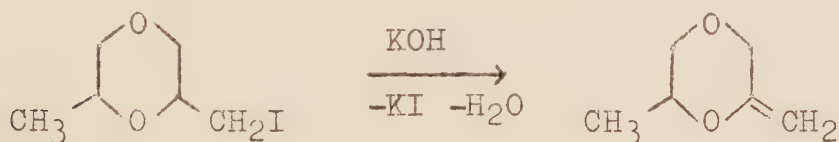
β) cyclisation de l'allyloxy-1 propanol-2 en présence d'iodure de sodium et d'acétate mercurique conduisant au méthyl-2 iodomercuriméthyl-6 paradiioxanne



δ) Action de l'iode sur le composé précédent conduisant au méthyl-2 iodométhyl-6 paradiioxanne



ζ) Action de la potasse sur le composé précédent



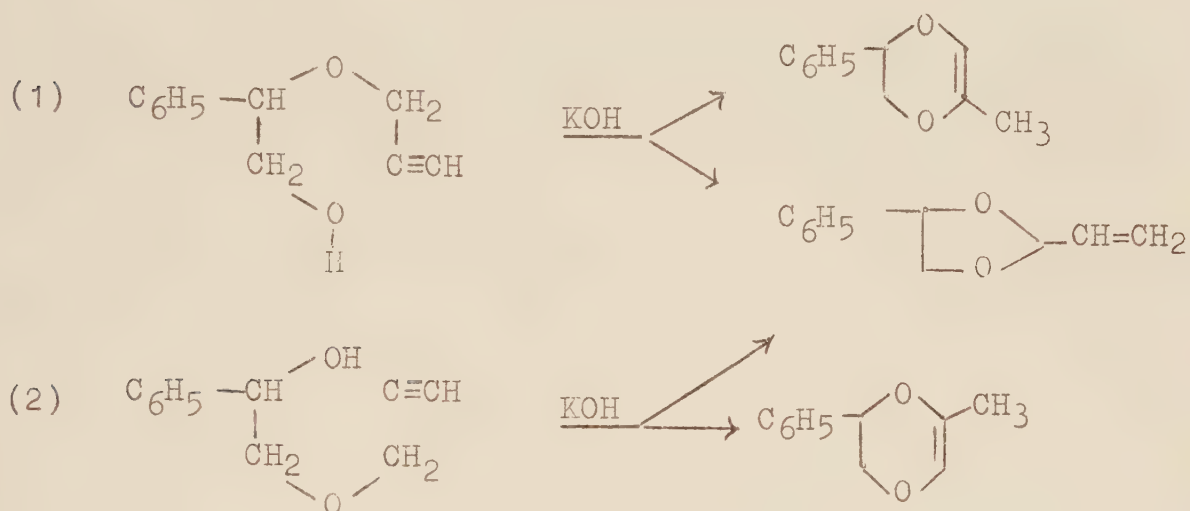
Le méthylène-2 méthyl-6 paradiioxanne n'a pu en fait être isolé, car il s'isomérise rapidement en diméthyl-2,6 paradioxène-2



Ainsi l'identification des produits obtenus par cyclisation des propargyloxyalcanols est réalisée par spectrographie Infra-rouge et surtout R.M.N. Une confirmation des résultats est apportée par l'obtention de ces produits à l'aide de méthodes de synthèse différentes. Les chromatographies, spectres I.R. et R.M.N. de chaque produit obtenu par les deux voies sont superposables.

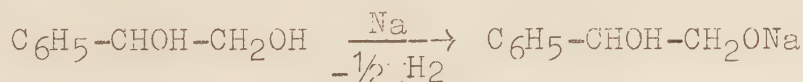
C - CONCLUSIONS DU CHAPITRE PRECEDENT

La distillation sur potasse du propargyloxy-2 phényl-2 éthanol (1) conduit au mélange phényl-4 vinyl-2 dioxolanne-1,3, phényl-5 méthyl-2 paradioxène-2 et celle du propargyloxy-2 phényl-1 éthanol-1 (2) au mélange phényl-4 vinyl-2 dioxolanne-1,3, phényl-6 méthyl-2 paradioxène-2 :

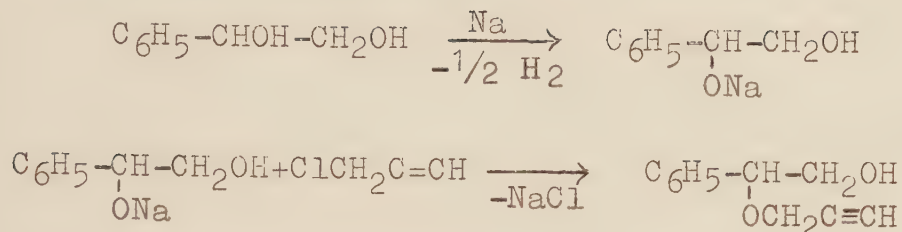


Les structures données aux produits de cyclisation ne sont valables que dans la mesure où nous sommes sûrs de celle des produits de départ.

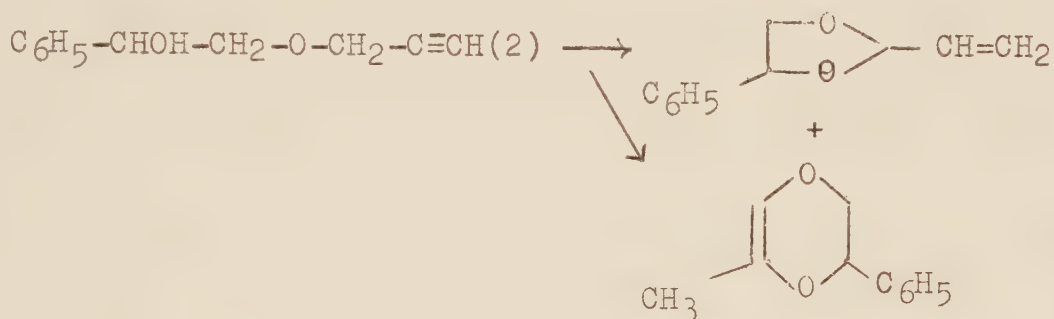
Dans le chapitre précédent, nous avons affirmé que la condensation en milieu acide de l'alcool propargylique sur l'oxyde de styrène conduit au propargyloxy-2 phényl-2 éthanol-1 (1) alors que la même condensation réalisée en milieu alcalin conduit au mélange (1+2) propargyloxy-2 phényl-2 éthanol-1, propargyloxy-2 phényl-1 éthanol-1. Ces faits sont vérifiés par la réalisation annexe d'une réaction devant donner principalement le propargyloxy-2 phényl-1 éthanol-1



Accessoirement :

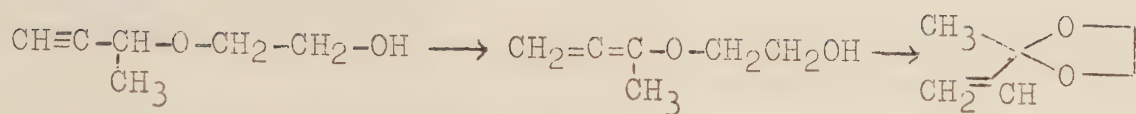


Les propargyloxyalcanols attendus n'ont pas été isolés du fait de leur cyclisation directe. Or ces produits de cyclisation sont en nombre limité puisqu'on n'isole que le phényl-4 vinyl-2 dioxolanne-1,3 et un seul dioxène qui, compte tenu des données précédentes, ne peut être que le phényl-6 méthyl-2 paradioxène-2



L'identification du phényl-6 méthyl-2 paradioxène-2 dans le mélange obtenu après cyclisation des deux propargyloxy-alcanols dérivés de la condensation de l'alcool propargylique sur l'oxyde de styrène en milieu acide devient alors plus aisée par comparaison des temps de rétention de chaque composé en chromatographie en phase vapeur.

Ces faits expérimentaux confirment le sens de l'ouverture de l'oxyde de styrène en milieu acide et en milieu alcalin signalé précédemment.

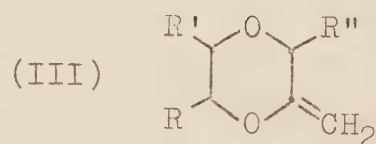
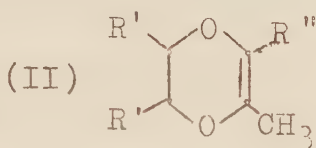
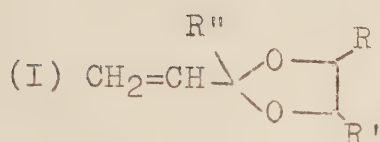
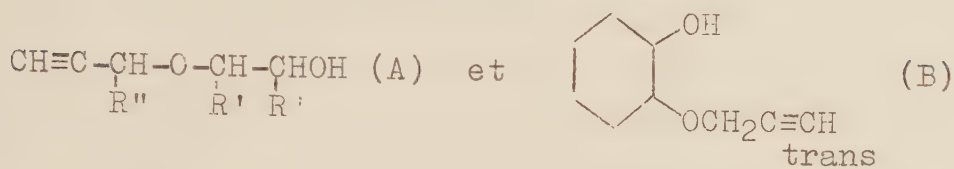


- d'autre part, l'isomérisation-thermique du méthylène-2 paradioxanne en méthyl-2 paradioxène-2 que nous avons réalisée nous laisse penser que le méthyl-2 paradioxène-2 se fait avec formation intermédiaire de méthylène-2 paradioxanne.

Enfin, il ne semble pas avoir été observé par notre propre méthode de cyclisation (distillation sur potasse suivie d'un traitement de quelques heures dans un solvant protique ou aprotique) de dioxo-3,6, cycloheptène-1,2. Le spectre R.M.N. du mélange obtenu après cyclisation du propargyloxy-éthanol ne montre pas, en particulier, les pics situés vers 5,9 ppm caractéristiques des protons éthyléniques de ce composé. Il faut d'ailleurs remarquer que dans les solvants aprotiques le pourcentage de formation de ce dérivé est faible ($\sim 10\%$) dans les produits de cyclisation.

E - TABLEAU DE RESULTATS

Cyclisation des propargyloxyalcanols



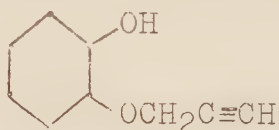
propargyloxyalcanol	Rendement ^t	% Produit I	% Produit II	% Produit III
R=R'=R''=H (A)	42 %	59 %	24 %	17 %
R=CH ₃ R'=R''=H (A)	48 %	55 %	30 %	15 %
R=C ₆ H ₅ R'=R''=H (A)	33 %	22 %	78 %	0 %
R'=C ₆ H ₅ R=R''=H (A)	27 %	26 %	74 %	0 %
R=R'=CH ₃ R''=H (A) cis + trans	44 %	65 %	24 %	9 %
R=R''=CH ₃ R'=H (A)	42 %	0 %	61 %	39 %
(B)	30 %	0 %	84 %	16 %

TABLEAU V

III - PARTIE PRATIQUE

Les résultats ont été classés par série :

- A) cyclisation du propargyloxy-2 éthanol-1 (A) $R=R'=R''=H$
- B) cyclisation du propargyloxy-1 propanol-2 (A) $R'=R''=H$ $R=CH_3$
- C) cyclisation du propargyloxy-2 phényl-1 éthanol-1 (A)
 $R'=R''=HR=C_6H_5$ et du propargyloxy-1 phényl-1 éthanol-2 (A)
 $R=R''=HR'=C_6H_5$
- D) cyclisation du propargyloxy-3 butanol-2 (A) $R=R'=CH_3$ $R''=H$
- E) cyclisation du méthyl-3 oxa-4 heptyne-1 ol-6 (A) $R'=H$
 $R=R''=CH_3$
- F) cyclisation du propargyloxy-2 cyclohexanol-1 (cis et trans) (B)



Dans chaque série, les résultats seront exprimés en suivant le plan suivant :

1) Méthode de cyclisation

La méthode générale est la suivante :

Dans un vigreux de 100 cc, muni d'une boule à brome, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on introduit 50 grammes de diol ayant servi à l'obtention du propargyloxyalcanol à cycliser et quatre grammes de potasse en pastilles. Le diol est chauffé lentement à sa température d'ébullition, puis, par l'intermédiaire de la boule à brome, on fait couler goutte à goutte 30 grammes de propargyloxyalcanol de façon à établir une distillation lente dans l'appareil. Le distillat présente deux couches que l'on décante. La couche supérieure est séchée puis distillée.

2) Isomérisation des composés III en composés II

Cette isomérisation a été réalisée par R.K. SUMMERBELL (53) dans le cas du méthylène-2 paradioxanne par chauffage du produit en présence de charbon PALLADIE.

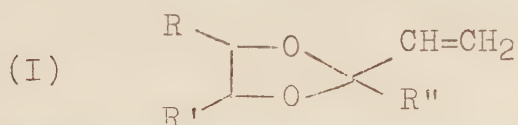
Nous avons repris cette isomérisation et chauffé à reflux les produits à isomériser dans deux fois leur volume de glycol. L'isomérisation est suivie en Infra-rouge et est complète au bout d'un certain temps dix à vingt heures suivant les produits.

3) Séparation chromatographique des produits du mélange

Ces séparations ont été effectuées sur un appareil de marque "AEOROGRAPH" type "AUTOPREP" modèle "A-700".

4) Identification des produits de cyclisation

I - Synthèse du dialcoyl-4,5 vinyl-2 dioxolanne-1,3



a) Préparation du (β-chloroéthyl)-2 dialcoyl-4,5 dioxolanne-1,3

La méthode générale de préparation est la suivante :

Dans un tricol de 250 cc, muni d'un réfrigérant, d'une agitation mécanique, d'un thermomètre et d'un tube d'arrivée de gaz, on place une mole de diol. A l'aide d'un appareil à dégagement d'acide chlorhydrique (séché par passage sur acide sulfurique), on fait arriver 35,5 grammes de gaz chlorhydrique sec qui se dissout dans le diol. Au cours

de cette dissolution qui s'effectue avec dégagement de chaleur, le ballon doit être refroidi extérieurement par un bain de glace.

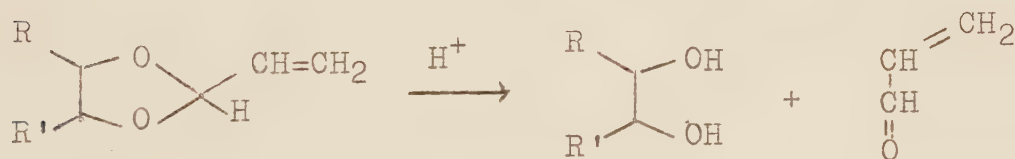
On remplace ensuite le tube d'introduction de gaz par une boule à brome par laquelle on introduit 56 grammes d'acroleïne fraîchement distillé goutte à goutte dans le mélange réactionnel maintenu entre 0°C et 4°C par un bain réfrigérant extérieur. Lorsque l'addition est terminée (environ une heure), on laisse réagir deux heures à température ordinaire. On coule ensuite le mélange sur 500 cc d'eau glacée, extrait à l'éther et, après avoir séché la couche étherée, distille le produit.

b) Préparation de l'alcoyl-4,5 vinyl-2 dioxolanne-1,3

La méthode générale est la suivante :

Dans un vigreux de 100 cc, on place 15 grammes de potasse et 10 grammes de dialcoyl-4,5 (β -chloréthyl)-2 dioxolanne-1,3 que l'on chauffe à l'ébullition. La déchlorhydratation commence et le mélange distille. On verse alors goutte à goutte par l'intermédiaire d'une boule à brome les 20 grammes restants de (β -chloroéthyl)-2 dialcoyl-4,5 dioxolanne-1,3 en réglant la distillation à raison d'une goutte par seconde. Le distillat présente deux couches que l'on décante. La couche supérieure est séchée sur potasse puis distillée.

c) Hydrolyse des dialcoyl-4-5, vinyl-2 dioxolannes-1,3

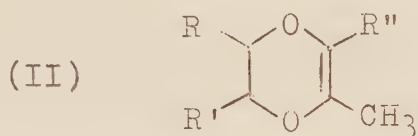


La méthode générale est la suivante :

A 1 gramme de dinitro-2,4 phénylhydrazine, on ajoute 50 cc d'alcool absolu et 2 cc d'acide chlorhydrique commercial.

Le tout est chauffé au bain-marie pendant un quart d'heure afin d'obtenir une dissolution totale. On ajoute ensuite 1 gramme de dialcoyl-4,5 vinyl-2 dioxolanne-1,3, chauffe le tout à reflux pendant un quart d'heure; un produit cristallisé précipite. Celui-ci est filtré puis recristallisé dans l'alcool.

II - Synthèse des trialcoyl-3,5,6 méthyl-2 paradioxène-2



a) Préparation des oxa-alcanediols

Dans un tricol muni d'un réfrigérant ascendant d'une agitation mécanique et d'une boule à brome, on place 1 mole de diol dans lequel on dissout par léger chauffage un gramme de sodium. On ajoute ensuite, par l'intermédiaire de la boule à brome, 1 mole d'oxyde de propylène et chauffe au bain-marie pendant deux heures. Le produit est ensuite distillé.

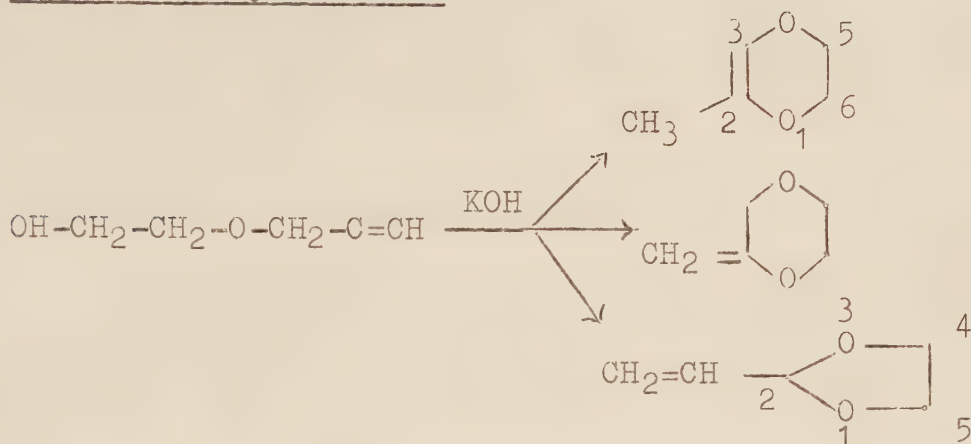
b) Préparation des trialcoyl-3,5,6 méthyl-2 paradioxène-2

Le catalyseur de cette réaction est un chromite de cuivre préparé selon la méthode de W.A. LARZIER et H.R. ARNOLD (62) modifiée par R. MOZINGO (63).

Dans un vigreux de 100 cc, on place 1 gramme de chromite de cuivre et 30 grammes d'oxa-3 alcanediol. Le récepteur du vigreux est muni d'un tuyau raccordé à un compte bulle, permettant de vérifier le dégagement à hydrogène. Le produit est distillé très lentement (1 goutte toutes les 10 secondes); un léger dégagement d'hydrogène a lieu. Le distillat présente deux couches; la couche supérieure est décantée, séchée et distillée.

A - CYCLISATION DU PROPARGYLOXY-2 ETHANOL-1 (A) $R=R'=R''=H$

1) Méthode de cyclisation



La méthode employée est la méthode générale rapportée plus haut. Nous obtenons un mélange :

Rdt : 42 %; Eb_{760mm} : 115-123°C; n_D = 1,4350; d₄²⁵ = 0,9650

Analyse C ₅ H ₈ O ₂	{	C _{calc} : 60,05 %	C _{Tr} : 59,72 %
		H _{calc} : 8,07 %	H _{Tr} : 7,90 %

La chromatographie en phase gazeuse du mélange a été réalisée en isotherme à 90°-100°C sur les colonnes Apiezon L, Silicone Rubber SE 30, Silicone Oil et Carbowax et montre 2 pics nettement séparés. Seule la colonne polypropylèneglycol permet de séparer les pics correspondant aux 3 produits contenus dans le mélange. Les temps de rétention et pourcentages des produits sont respectivement (100°C)

vinyl-2 dioxolanne-1,3 (I)	:	1'40" ,	59 %
méthyl-2 paradioxène-2 (II)	:	2'20" ,	24 %
méthylène-2 paradioxanne (III)	:	3' ,	17 %

2) Isomérisation du méthylène-2 paradioxanne en méthyl-2 paradioxène-2

L'isomérisation conduite selon la méthode générale décrite plus haut demande 15 heures de chauffage pour être complète. La bande à 1660 cm^{-1} du spectre I.R. du mélange a disparu : le méthylène-2 paradioxanne est totalement isomérisé en méthyl-2 paradioxène-2.

3) Séparation chromatographique des produits du mélange

La chromatographie préparative du mélange ainsi obtenu a été effectuée sur une colonne : silicone Rubber SE 30 en isotherme à 100°C . Nous avons ainsi séparé les pics correspondant au vinyl-2 dioxolanne-1-3 et au méthyl-2 paradi-oxène-2.

α) vinyl-2 dioxolanne-1,3

Liquide incolore d'odeur désagréable.

$E_b 760\text{mm}$: $115-116^{\circ}\text{C}$; $n_D^{25} = 1,4335$; $d_4^{25} = 0,9700$

Analyse $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	[C _{cal} : 60,05 %	C _{Tr} : 59,88 %
	H _{calc} : 8,07 %	H _{Tr} : 8,07 %

Constantes en accord avec la littérature (37) (38).

Spectre Infra-rouge : il est caractérisé par les bandes vinyloxydes

à 3080 cm^{-1} (f), 3020 cm^{-1} (décrochement), 940 cm^{-1} (F)
et 990 cm^{-1} (F)

et par les bandes étheroxydes :
 1100 cm^{-1} (FF) et 1065 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} (m)

Spectre R.M.N. : Nous trouvons :

à 3,85 ppm : multiplet à très faible constante de cou-
plage du aux 4 protons portés par les
carbones (4) et (5)

Région 5-6 ppm : multiplet du aux 3 protons situés sur la
double liaison et au proton porté par le
carbone (2).

β) méthyl-2 paradioxène-2

Liquide jaune clair.

E_b760mm : 115°C; n_D = 1,4370; d₄²⁵ = 0,9680

Analyse C ₅ H ₈ O ₂	{ C _{calc} : 60 %	C _{Tr} : 60,08 %
	{ H _{calc} : 8 %	H _{Tr} : 8,21 %

Constantes en accord avec R.K. SUMMERBELL (48) (53)

Spectre Infra-rouge : il est caractérisé par les bandes
dues à la double liaison :

3095 cm⁻¹ (f), 1695 cm⁻¹ (F), 840 cm⁻¹ (m)

celles du groupe méthyle :

1450 cm⁻¹ (F) et 1390 cm⁻¹ (F)

celles de la fonction étheroxyde :

1095 cm⁻¹ (F) et 1150 cm⁻¹ (F)

Spectre R.M.N. : Nous trouvons :

à 1,7 ppm : doublet correspondant au groupe méthyle (J=1,2
cps)

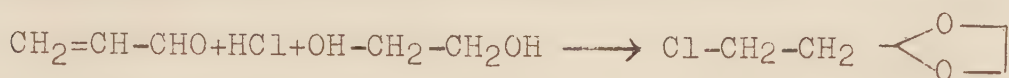
à 3,85 ppm : multiplet à faibles constantes de couplage
du aux 4 protons portés par les carbones (5)
et (6)

à 5,7 ppm : quadruplet correspondant au proton éthylénique
(J=1,2 cps)

4) Identification des produits de cyclisation

I - Synthèse du vinyl-2 dioxolanne-1-3 (38)

a) Préparation du (β -chloréthyl)-2 dioxolanne-1,3 (38)



préparé suivant la méthode générale - Rdt : 54 %.

(β -chloréthyl)-2 dioxolanne-1,3

Liquide incolore.

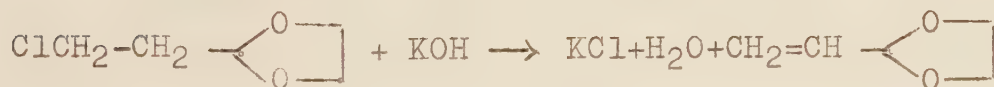
Eb_{18mm} : 72°C n_D²⁵ = 1,4350 d₄²⁵ = 1,061

Analyse C ₅ H ₉ ClO ₂	{	C _{calc} : 43,95 %	C _{Tr} : 44 %
		H _{calc} : 6,59 %	H _{Tr} : 6,59 %

Constantes en accord avec la littérature (38) (41)

Les chromatographies en phase vapeur de ce produit faites sur colonne Apiezon L et silicone Rubber SE 30 à 150°C nous ont donné un seul pic.

b) Préparation du vinyl-2 dioxolanne-1,3 (38)



préparé selon la méthode générale. Rdt : 32 %.

Vinyl-2 dioxolanne-1,3

Composé déjà décrit (page 59)

E_b760mm : 115-116°C; n_D²⁵ = 1,4345; d₄²⁵ = 0,970

- Spectre I.R. et R.M.N. identiques à ceux décrits plus haut (pages 59 et 60)

c) Hydratation du vinyl-2 dioxolanne-1,3



hydratation faite en suivant la méthode générale.

Nous avons isolé la dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'acroleine

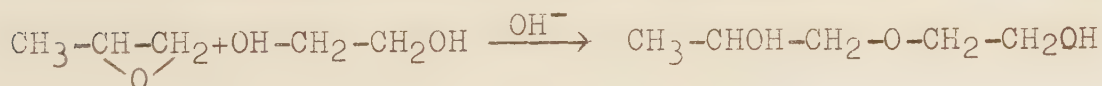
Point de Fusion : 184°C (alcool) (littérature: 165°C)
(64) (65) (66)

Analyse C ₉ H ₈ N ₄ O ₄ :	C _{calc} : 45,76 %	C _{Tr} : 45,95 %
	H _{calc} : 3,39 %	H _{Tr} : 3,50 %
	N _{calc} : 23,72 %	N _{Tr} : 23,70 %

Le spectre I.R. de ce produit a été comparé avec celui fait directement à partir de l'acroleine. Les deux spectres sont superposables.

II - Synthèse du méthyl-2 paradioxène-2 (48)

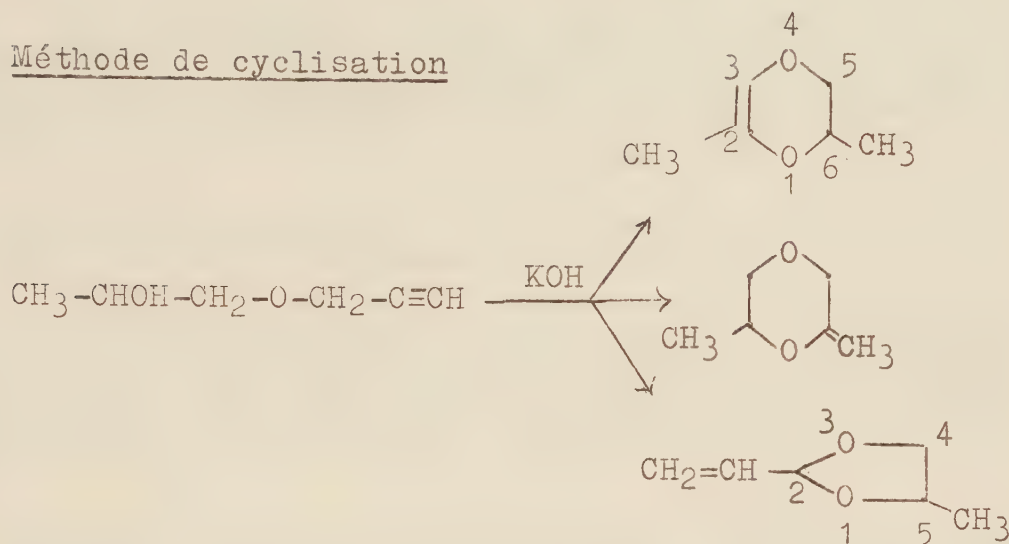
a) Préparation de l'oxa-3 hexanediol-1,5



préparé selon la méthode générale. Rdt : 36 %.

B - CYCLISATION DU PROPARGYLOXY-1 PROPANOL-3

1) Méthode de cyclisation



La méthode employée est la méthode générale rapportée plus haut. Nous obtenons un mélange. Rdt : 48 %

$\text{Eb}_{760\text{mm}}$: 123-128°C n_D^{25} = 1,4285 d_4^{25} = 0,9687

Analyse $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ $\left\{ \begin{array}{ll} \text{C}_{\text{calc}} : 63,15 \% & \text{C}_{\text{Tr}} : 62,93 \% \\ \text{H}_{\text{calc}} : 8,78 \% & \text{H}_{\text{Tr}} : 8,78 \% \end{array} \right.$

La chromatographie en phase gazeuse du mélange a été réalisée en isotherme à 100° C sur les colonnes Apiezon L, Silicone Rubber SE 30, Silicone Oil et Carbowax, et montre deux pics nettement séparés. Seule, la colonne polypropylène glycol permet de séparer les pics correspondant aux trois produits contenus dans le mélange.

Le temps de rétention et pourcentages des produits sont respectivement (100°C)

méthyl-4 vinyl-2 dioxolanne-1,3 (I) : 3' (55 %)
 diméthyl-2,6 paradioxène-2 (II) : 3'30" (30 %)
 méthylène-2 méthyl-6 paradioxanne(III): 4'30" (15 %)

2) Isomérisation du méthylène-2 méthyl-6 paradioxanne en diméthyl-2,6 paradioxène-2

L'isomérisation conduite selon la méthode générale décrite plus haut demande douze heures de chauffage pour être complète. Elle est suivie en Infra-rouge grace à la disparition de la bande à 1660 cm^{-1} .

3) Séparation chromatographique des produits du mélange

La chromatographie préparative du mélange ainsi obtenu a été effectuée sur une colonne Silicone Rubber SE 30 en isotherme à 105°C . Nous avons ainsi séparé les pics correspondant au méthyl-4 vinyl-2 dioxolanne-1,3 et au diméthyl-2,6 paradioxène-2.

α) méthyl-4 vinyl-2 dioxolanne-1,3 (mélange cis+trans)

Liquide incolore à odeur désagréable.

$\text{Eb}_{760\text{mm}} : 122-123^{\circ}\text{C}$ $n_D^{25} = 1,4285$ $d_4^{25} = 0,9730$

Analyse $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$	{	$\text{C}_{\text{calc}} : 63,15 \%$	$\text{C}_{\text{Tr}} : 63,28 \%$
		$\text{H}_{\text{calc}} : 8,78 \%$	$\text{H}_{\text{Tr}} : 8,84 \%$

Spectre Infra-rouge : il est caractérisé par les bandes vinyles

à 3090 cm^{-1} (f), 3030 cm^{-1} (décrochement), 940 cm^{-1} (F)
et 980 cm^{-1} (F) et par les bandes étheroxydes

à 1100 cm^{-1} (F) et 1150 cm^{-1} (F).

Spectre R.M.N. : Nous trouvons :

Région 1,15-1,35 ppm : deux doublets d'intensité proportionaux aux nombres 60 et 40 dus au groupe

méthyle en α du carbone (4) ($J=6\text{cps}$)
(distance entre les deux doublets : 2cps)

- Il y a 2 doublets du fait de la présence de 2 isomères

Région 3,2-4,4 ppm : multiplet correspondant aux 3 protons portés par les carbones (4) et (5)

Région 5,1-5,9 ppm : multiplet dû aux 3 protons portés par la double liaison et au proton porté par le carbone (2)

β) diméthyl-2,6 paradioxène-2

Liquide jaune clair.

$E_b 760\text{mm}$: 123°C $n_D^{25} = 1,4355$ $d_4^{25} = 0,9715$

Analyse $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$: $\left\{ \begin{array}{ll} \text{C}_{\text{calc}} : 63,15 \% & \text{C}_{\text{Tr}} : 63,28 \% \\ \text{H}_{\text{calc}} : 8,79 \% & \text{H}_{\text{Tr}} : 8,84 \% \end{array} \right.$

Constantes en accord avec R.K. SUMMERBELL (48)

Spectre Infra-rouge : il est caractérisé par les bandes dues à la double liaison :

à 3090 cm^{-1} (f), 1690 cm^{-1} (F), 860 cm^{-1} (m)
celles dues au groupe méthyle

à 1465 cm^{-1} (F) et 1375 cm^{-1} (F)
celles dues à la fonction éthé-
roxyde

à 1130 cm^{-1} (F) et 1180 cm^{-1} (F)

Spectre R.M.N. : Nous trouvons :

Région 1,3 ppm : un doublet ($J = 6\text{ ppm}$) correspondant au groupe méthyle en α du carbone (6)

Région 1,6 ppm : un doublet ($J=1,2\text{ cps}$) correspondant au groupe méthyle en α de la double liaison.

Région 3,2-4 ppm : multiplet correspondant aux 3 protons portés par les carbones (5) et (6)

Région 5,7 ppm : un quadruplet ($J=1,2$ cps) correspondant au proton éthylénique.

4) Identification des produits de cyclisation

I - Synthèse du méthyl-4 vinyl-2 dioxolanne-1,3 (38)



a) préparation du méthyl-4 (β -chloréthyl)-2 dioxolanne 1,3 (38)

préparé suivant la méthode générale. Rdt : 54 %

Méthyl-4 (β -chloréthyl)-2 dioxolanne-1,3 : mélange cis+trans

Liquide incolore.

$\text{Eb}_{20\text{mm}}$: 78°C $n_D^{25} = 1,4388$ $d_4^{25} = 1,070$

Analyse $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_2$ $\left\{ \begin{array}{ll} \text{C}_{\text{calc}} : 47,84 \% & \text{C}_{\text{Tr}} : 48,35 \% \\ \text{H}_{\text{calc}} : 7,30 \% & \text{H}_{\text{Tr}} : 7,51 \% \end{array} \right.$

- point d'ébullition en accord avec la littérature (41)

La chromatographie en phase vapeur de ce produit faite sur colonne Apiezon L, Silicone Rubber SE 30 en isotherme à 150°C nous a donné un seul pic et ne nous a pas permis de séparer les deux isomères cyclaniques existant vraisemblablement dans le produit obtenu.

b) Préparation du méthyl-4 vinyl-2 dioxolanne-1,3



préparé selon la méthode générale. Rdt : 32 %.

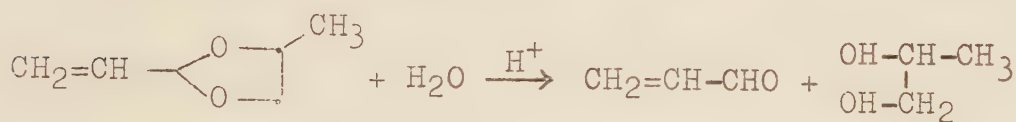
Méthyl-4 vinyl-2 dioxolanne-1,3

composé déjà décrit plus haut.

$$\text{Eb}_{760\text{mm}} : 122-123^\circ\text{C} \quad n_D^{25} = 1,4280 \quad d_4^{25} = 0,9720$$

Spectres Infra-rouge et R.M.N. identiques à ceux décrits plus haut (page 65).

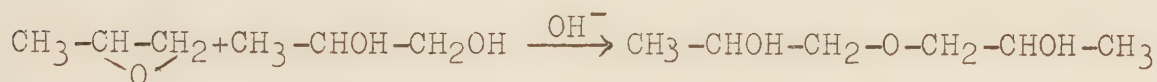
c) Hydratation du méthyl-4 vinyl-2 dioxolanne-1,3



hydratation faite en suivant la méthode générale et conduisant à la dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'acroleine.

II - Synthèse du diméthyl-2 paradioxène-2 (48)

a) Préparation de l'oxa-4 heptanediol-2,6



préparé selon la méthode générale. Rdt : 32 %.

Oxa-4 heptanediol-2,6

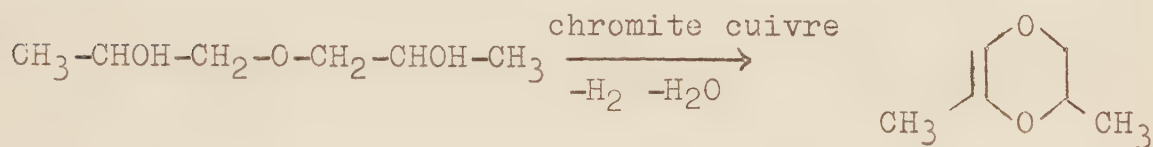
Liquide incolore et visqueux.

Eb_{18mm} : 120°C n_D²⁵ = 1,4395 d₄²⁵ = 1,0165

Analyse C₆H₁₄O₃ $\left\{ \begin{array}{ll} \text{C}_{\text{calc}} : 53,73 \% & \text{C}_{\text{Tr}} : 53,72 \% \\ \text{H}_{\text{calc}} : 10,44 \% & \text{H}_{\text{Tr}} : 10,62 \% \end{array} \right.$

Constantes en accord avec la littérature (48).
Cependant, nous n'observons pas la solidification de ce produit constatée par l'auteur lorsque le produit est laissé à 0°C (Point de fusion : 46-48°C).

b) Préparation du diméthyl-2,6 paradioxène-2



produit préparé selon la méthode générale. Rdt : 21 %.

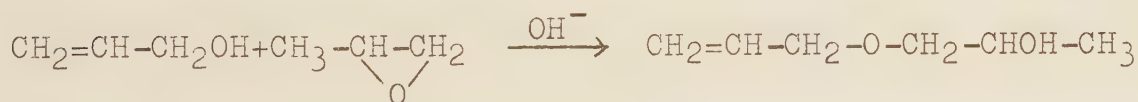
Diméthyl-2,6 paradioxène-2

produit déjà décrit (page 66).

Eb_{760mm} : 122-123°C n_D²⁵ = 1,4340 d₄²⁵ = 0,9715

III - Synthèse du méthylène-2 méthyl-6 paradioxanne

a) préparation de l'allyloxy-1 propanol-2 (48) (67)



préparé suivant la méthode générale de préparation employée pour les oxa-alcanediols. Rdt : 48 %.

Allyloxy-1 propanol-2

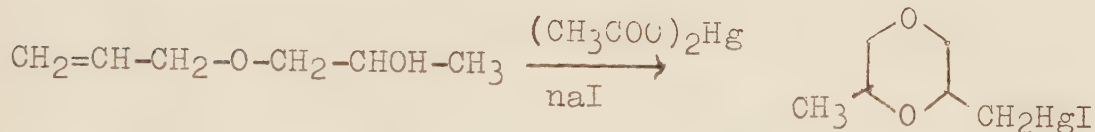
Liquide incolore.

Eb_{20mm} : 60°C n_D²⁵ = 1,4350 d₄²⁵ = 0,915

Analyse C ₆ H ₁₂ O ₂	C _{calc} : 62,07 %	C _{Tr} : 62,30 %
	H _{calc} : 10,34 %	H _{Tr} : 10,38 %

H.T. NEHER, W. CROXALL et F.H. KROCKER (67) préparent ce produit par condensation de l'alcool allylique sur l'oxyde de propylène en présence de BF₃ et donnent comme constantes physiques : Eb_{25mm} : 72°C n_D²⁵ = 1,4290.

b) Préparation du méthyl-2 iodomercuriméthyl-6 paradioxanne

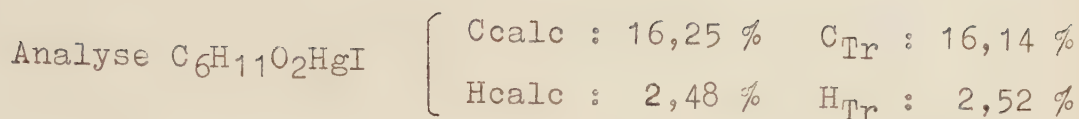


Nous avons employé la méthode décrite par R.K. SUMMERBELL (51) (52) (53).

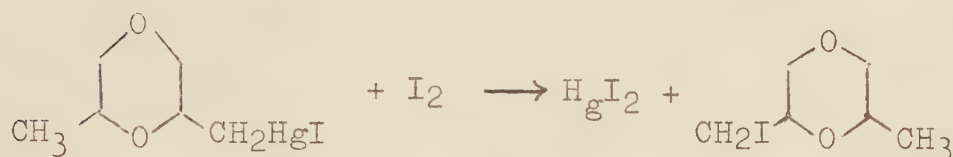
On met 30 grammes d'acétate mercurique en solution dans 75 cc d'eau dans un ballon de 250 cc; on ajoute ensuite 10 grammes d'allyloxy-1 propanol-2; on chauffe quinze minutes au bain-marie et laisse ensuite reposer 18 heures. On ajoute ensuite une solution de 16 grammes de iodure de sodium dans 50 cc de soude 2N. Le précipité obtenu est recristallisé dans le mélange eau-alcool. Rdt : 45 %.

Méthyl-2 iodomercuriméthyl-6 paradioxanne

Solide blanc : point fusion : 75°C.

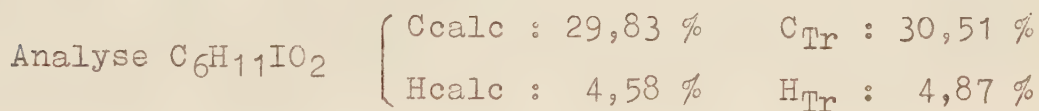
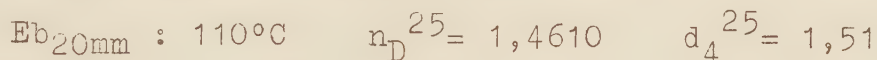


c) Préparation du méthyl-2 iodométhyl-6 paradioxanne
(51) (52) (53)



12 grammes de méthyl-2 iodomercuriméthyl-6 paradioxanne sont dissous dans 75 cc de chloroforme. On ajoute ensuite une dissolution de 8 grammes d'iode dans 180 cc de chloroforme. On laisse réagir 16 heures, filtre le sel formé, chasse le méthanol et distille. On recueille la fraction 108-112°C sous 20 mm de pression. Rdt : 40 %.

Méthyl-2 iodométhyl-6 paradioxanne



d) Préparation du méthylène-2 méthyl-6 paradioxanne



Dans un vigreux de 100 cc, on place 40 grammes de méthyl-2 iodométhyl-6 paradioxanne et 12 grammes de potasse. On chauffe ce produit à l'ébullition et recueille le distillat. Celui-ci présente 2 couches. La couche supérieure

séchée et redistillée donne un produit. Rdt : 37 %.

Eb_{760mm} : 128°C $n_D^{25} = 1,4410$ $d_4^{25} = 0,97$

Analyse C₆H₁₀O₂ $\left\{ \begin{array}{ll} \text{C}_{\text{calc}} : 63,15 \% & \text{C}_{\text{Tr}} : 62,98 \% \\ \text{H}_{\text{calc}} : 8,79 \% & \text{H}_{\text{Tr}} : 8,74 \% \end{array} \right.$

Spectre Infra-rouge

Il est caractérisé par les bandes dues à la double liaison :

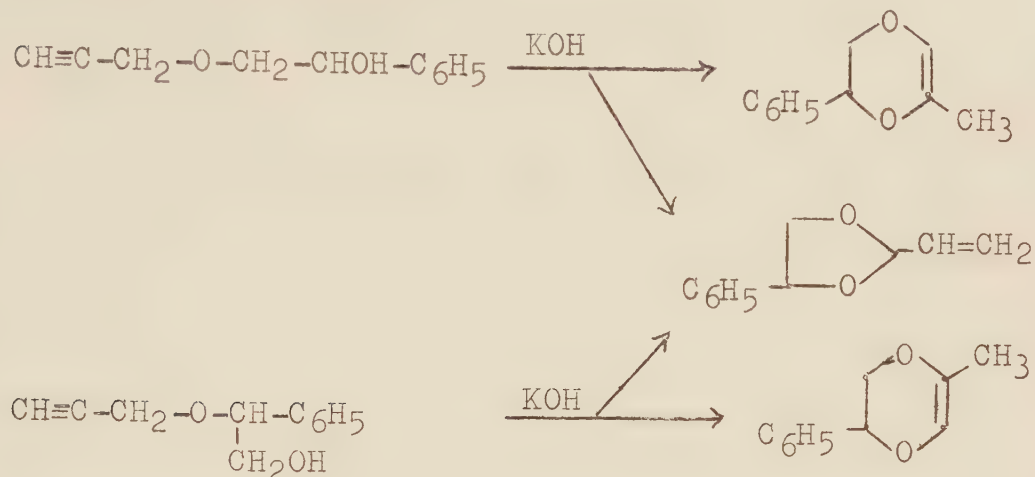
à 3100 cm⁻¹ (décrochement) 1665 cm⁻¹ (F) 890 cm⁻¹ (m)
et les bandes éthéroxydes :
à 1100 cm⁻¹ (F) et 1160 cm⁻¹ (F).

De plus, ce spectre Infra-rouge montre la présence d'un peu de son isomère plus stable, le diméthyl-2,6 paradioxène-2. Afin d'éviter la formation de cet isomère, nous avons essayé de faire l'opération précédente sous vide partiel, mais sans résultat.

Une chromatographie en phase gazeuse faite sur colonne polypropylèneglycol permet une séparation des deux produits et donne le pourcentage obtenu de chacun des isomères identifiés avec les produits précédemment formés : 85 % de méthylène-2 méthyl-6 paradixanne et 15 % de diméthyl-2,6 paradioxène-2.

C - CYCLISATION DES PROPARGYLOXY-2 PHENYL-1 ETHANOL-1
ET PROPARGYLOXY-1 PHENYL-1 ETHANOL-2

1) Méthode de cyclisation



La méthode employée est la méthode générale rapportée plus haut avec la seule différence que le chauffage est maintenu sous vide partiel, ce qui permet d'éviter la décomposition des produits de cyclisation formés.

a) Le mélange des deux propargyloxyalcanols ainsi cyclisés donne un mélange de produits. Rdt : 33 %.

Mélange I : liquide très visqueux.

Eb_{20mm} : 131-132°C n_D²⁵ = 1,5295 d₄²⁵ = 1,114

Analyse C₁₁H₁₂O₂ { C_{calc} : 74,97 % C_{Tr} : 75,18 %
 { H_{calc} : 6,86 % H_{Tr} : 7,06 %

b) Le propargyloxy-1 phényl-1 éthanol-2 pur ainsi cyclisé donne le mélange de produit. Rdt 27 %.

Mélange II : liquide très visqueux.

Eb_{20mm} : 131-132°C $n_D^{25} = 1,5280$ $d_4^{25} = 1,114$

Analyse C₁₁H₁₂O₂ $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Ccalc} : 74,97 \% & \text{C}_{\text{Tr}} : 75,04 \% \\ \text{Hcalc} : 6,86 \% & \text{H}_{\text{Tr}} : 6,86 \% \end{array} \right.$

c) Cyclisation directe du propargyloxy-2 phényl-1 éthanol-1

Le chlorure de propargyle réagit sur le styrène glycolate de sodium en donnant directement un produit cyclisé sans que l'on puisse isoler le produit intermédiaire selon le mode opératoire suivant :

Dans un tricol de 500 cc muni d'un réfrigérant ascendant, d'une agitation mécanique et d'une boule à brome, on place 45 grammes de phényléthanediol et 200 cc de Toluène que l'on chauffe, afin de compléter la dissolution du glycol, vers 100°C. A cette température, on ajoute, morceau par morceau, 4,5 grammes de sodium dans le milieu réactionnel. L'addition demande une demi-heure. On refroidit ensuite le mélange et ajoute 12 grammes de chlorure de propargyle par l'intermédiaire de la boule à brome. On chauffe ensuite à l'ébullition pendant 3 heures. Après refroidissement, la masse réactionnelle se solidifie. Après extraction à l'éther et élimination du solvant, on obtient un mélange de produits ayant pratiquement les mêmes constantes physiques que le mélange (II). Rdt : 8 %.

Mélange III :

Eb_{20mm} : 131-132°C $n_D^{25} = 1,5290$ $d_4^{25} = 1,114$.

d) Les chromatographies en phase gazeuse des mélanges (I) (II) et (III) ont été réalisées en isotherme à 210°C sur les colonnes Apiezon L, Silicone Rubber SE 30 et polypropylène-glycol.

Produits	Pourcentages			Temps de rétention
	mélange I	mélange II	mélange III	
Phényl-4-vinyl-2 dioxolanne 1-3	22 %	26 %	30 %	13'
Phényl-6 méthyl-2 paradioxène-2	47 %	0 %	66 %	15'
Phényl-5 méthyl-2 paradioxène-2	23 %	74 %	4 %	16'

TABLEAU VI

2) Séparation chromatographique des produits du mélange

La chromatographie préparative de ces mélanges a été effectuée sur une colonne Silicone Rubber SE 30 en isotherme à 225°C. Nous avons pu ainsi séparer les 3 produits contenus dans les mélanges chromatographies.

α) phényl-4 vinyl-2 dioxolanne-1,3 (mélange cis & trans)

Liquide visqueux.

Eb_{20mm} : 130°C $n_D^{25} = 1,5328$ $d_4^{25} = 1,110$

Analyse C₁₁H₁₂O₂ $\left\{ \begin{array}{ll} C_{calc} : 75,06 \% & C_{Tr} : 74,97 \% \\ H_{calc} : 6,86 \% & H_{Tr} : 6,86 \% \end{array} \right.$

Spectre Infra-rouge : il est caractérisé par les bandes vinyles :

à 3080 cm⁻¹ (f), 3020 cm⁻¹ (f) 945 cm⁻¹ (F) et 975 cm⁻¹ (F)

et par les bandes étheroxydes :

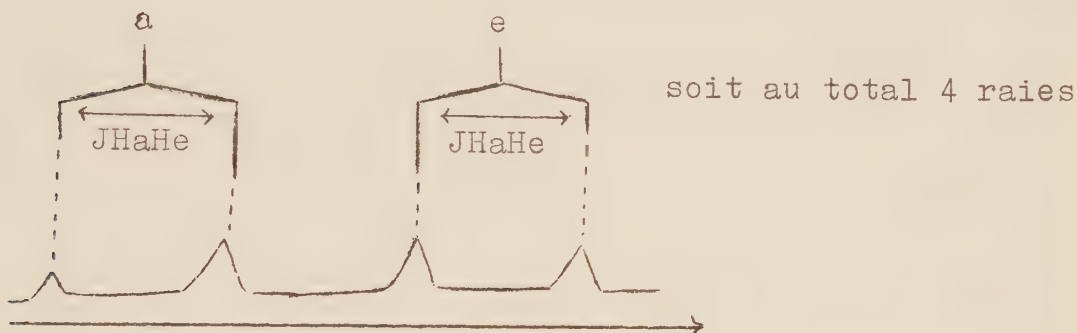
à 1100 cm^{-1} (F) et 1150 cm^{-1} (m)

et les bandes phényles

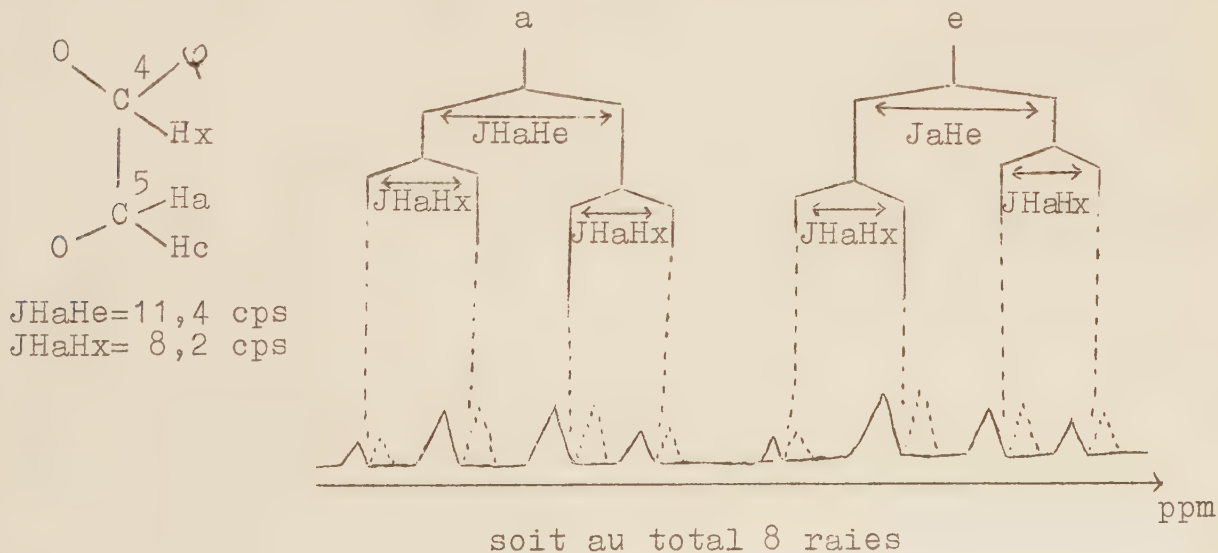
1960 cm^{-1} (f) 1900 cm^{-1} (f) 1800 cm^{-1} (f) 1600 cm^{-1} (m)
 750 cm^{-1} (F) et 700 cm^{-1} (F).

Spectre R.M.N. : Nous trouvons :

Région 3,35-4,4 ppm: multiplet du aux 2 protons portés par le carbone (5). De ces deux protons, l'un est axial, l'autre équatorial. Du fait de leur interaction, chacun donne un doublet suivant le schéma



Ces raies doivent être elles-mêmes dédoublées du fait de la proximité du proton porté par le carbone (4). Ce qui donne le schéma final :



Nous observons bien des raies comme l'indique le schéma précédent, mais chacune est dédoublée. Il semble donc que nous soyons en présence de deux stéréoisomères.

Région 4,8-6 ppm: série de raies correspondant à l'enchaînement $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix}$ et au proton porté par le carbone (4) en du groupe phényle.

Région 7,2 ppm : singulet dû aux protons du groupe phényle.

β)phényl-5 méthyl-2 paradioxène-2

Liquide visqueux.

$\text{Eb}_{20\text{mm}}$: 131-132°C $n_D^{25} = 1,5255$ $d_4^{25} = 1,118$

Analyse (sur le mélange avec le phényl-4 vinyl-2 dioxolanne-1,3)

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$	{	C_{calc} : 74,97 %	C_{Tr} : 75,04 %
		H_{calc} : 6,86 %	H_{Tr} : 6,86 %

Spectre Infra-rouge : il est caractérisé par les bandes dues à la double liaison :

à 3085 cm^{-1} (f) 1695 cm^{-1} (F)

celles dues au groupe méthyle :

1455 cm^{-1} (F) et 1390 cm^{-1} (F)

celles dues à la fonction étheroxyde :

1100 cm^{-1} (F) et 1150 cm^{-1} (F)

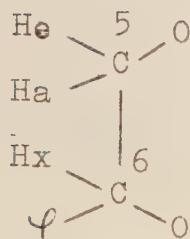
et celles dues au groupe phényle :

1960 cm^{-1} (f) 1890 cm^{-1} (f) 1800 cm^{-1} (m) 750 cm^{-1} (F)
et 700 cm^{-1} (F).

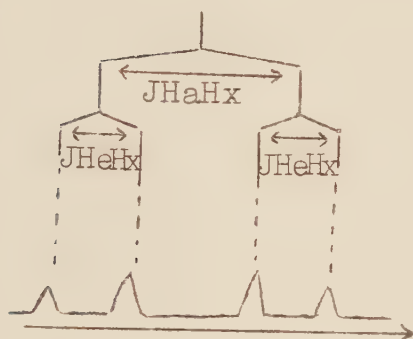
Spectre R.M.N. : Nous trouvons :

Région 1,75 ppm: doublet correspondant au groupe méthyle en α de la double liaison ($J=1,2$ cps)

Région 3,4 à 4,8 ppm: série de 12 raies correspondant aux 3 protons portés par les carbones (5) et (6).



Le proton H_x porté par le carbone (6) est influencé par les 2 protons portés par le carbone (5) dont l'un est axial H_a , l'autre équatorial H_e . L'influence de H_a se traduit par un doublet avec une constante de couplage J_{HaHx} . L'influence de H_e décompose chacune des raies de ce doublet en deux avec une constante de couplage S_{HeHx} . D'où le schéma :



Nous obtenons 4 raies avec des intensités telles que le montre ce schéma

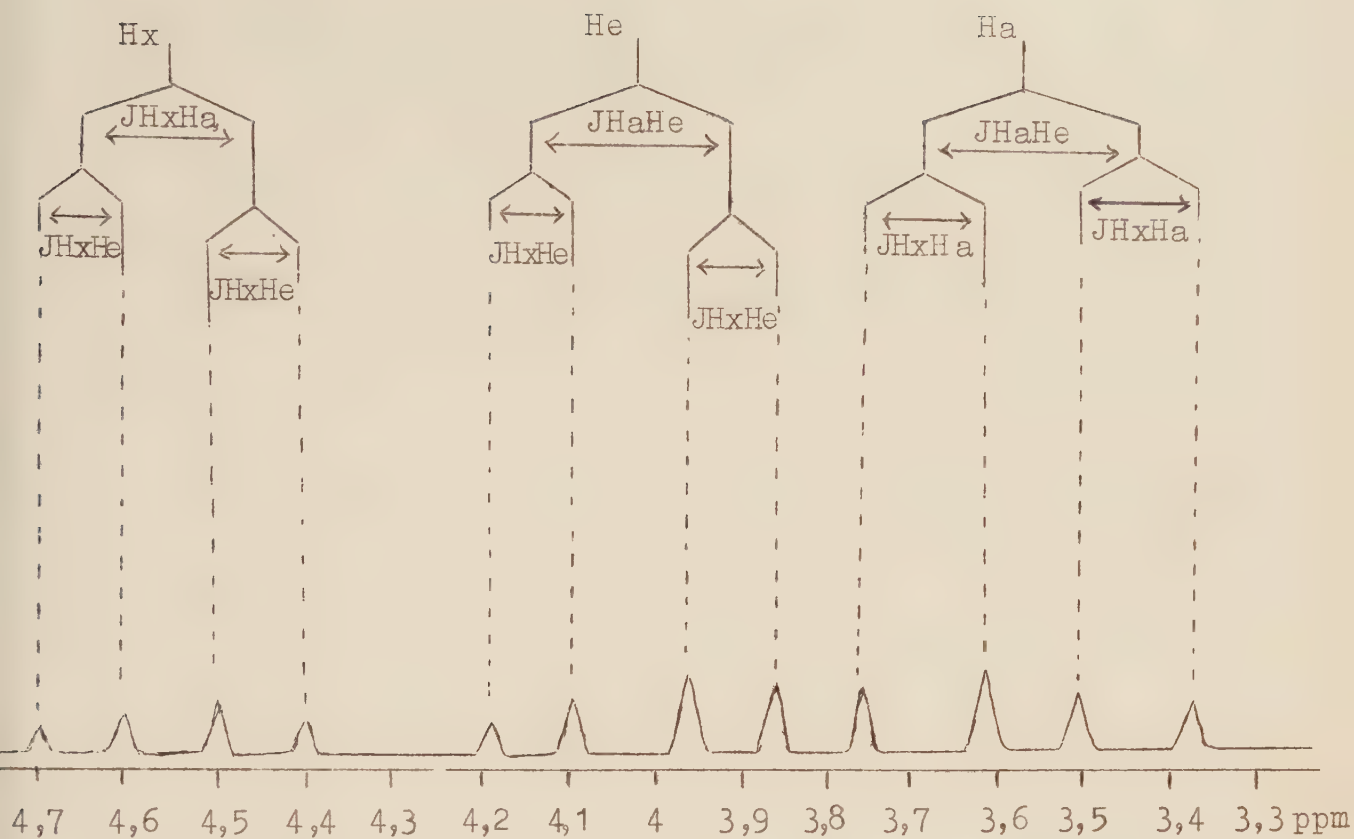
$$J_{HaHx} - 8,3 \text{ cps}$$

$$J_{HeHx} - 2,5 \text{ cps}$$

Le proton axial porté par le carbone (5) H_a donne un signal dédoublé du fait de l'influence du proton équatorial H_e porté par le même carbone. Cela se traduit par un doublet avec une constante de couplage J_{HaHc} . Chaque raie de ce doublet est décomposée à cause de la proximité du proton H_x porté par le carbone (6) en un doublet avec une constante de couplage J_{HaHx} .

Le proton H_e équatorial donne, de la même façon, un doublet du fait de la proximité du proton axial H_a avec une constante de couplage J_{HaHe} , doublet à son tour décomposé à cause de la proximité du proton H_x en deux doublets ayant une constante de couplage J_{HeHx} .

Nous avons finalement le schéma suivant :



$$J_{HxHa} = 11,5 \text{ cps}$$

$$J_{HeHx} = 2,5 \text{ cps}$$

$$J_{HaHx} = 8,3 \text{ cps}$$

D'où l'explication des raies observées sur le spectre, dans cette région, les intensités des pics étant proportionnelles aux grandeurs des raies marquées sur le schéma.

Région 5,75 ppm : quadruplet correspondant au proton éthylénique ($J=1,2$ cps)

Région 7,2 ppm : singulet correspondant aux 5 protons du groupe phényle.

8) phényl-6 méthyl-2 paradioxène-2

Liquide visqueux.

Eb_{20mm} : 131-132°C $n_D^{25} = 1,5270$ $d_4^{25} = 1,118$.

Analyse (sur le mélange avec les deux autres isomères)

$C_{11}H_{12}O_2$	{	C _{calc} : 74,97 %	C _{Tr} : 75,18 %
		H _{calc} : 6,86 %	H _{Tr} : 7,06 %

Spectre I.R. : identique à celui du phényl-5 méthyl-2 paradioxène-2 décrit (page 77).

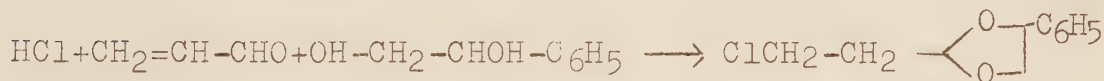
Spectre R.M.N. : identique à celui du phényl-5 méthyl-2 paradioxène-2 à 2 différences près :

- le déplacement chimique du doublet donné par le groupe méthyle en 4 de la double liaison est de 1,65 ppm (au lieu de 1,75 ppm)
- le déplacement chimique du quadruplet donné par le proton éthylénique est de 5,85 ppm (au lieu de 5,75 ppm).

3) Identification des produits de synthèses

Synthèse du phényl-4 vinyl-2 dioxolanne-1,3

a) Préparation du (p-chloréthyl)-2 phényl-4 dioxolanne-1,3

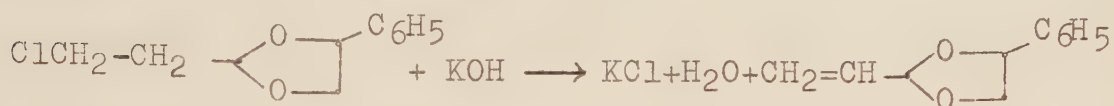


préparé suivant la méthode générale. Le glycol de départ étant solide, celui-ci est auparavant dissout dans le toluène.

Le produit obtenu se présente sous la forme d'une huile indistillable et demeure incristallisable. Ce produit

intermédiaire de la fabrication du phényl-4 vinyl-2 dioxolanne-1,3 a été utilisé brut.

b) Préparation du phényl-4 vinyl-2 dioxolanne-1,3



préparé suivant la méthode générale.

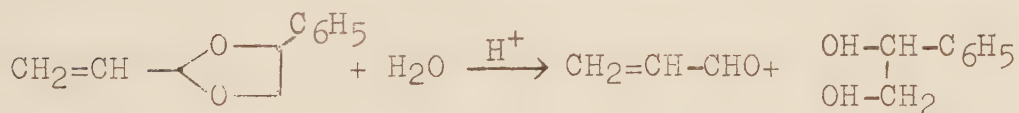
Rdt : (à partir du styrenediol de départ) : 11 %.

Phényl-4 vinyl-2 dioxolanne-1,3 - Composé déjà décrit plus haut.

Eb_{20mm} : 130°C n_D²⁵ = 1,5240 d₄²⁵ = 1,11

Spectres I.R. et R.M.N. identiques à ceux décrits plus haut (pages 75 et 76).

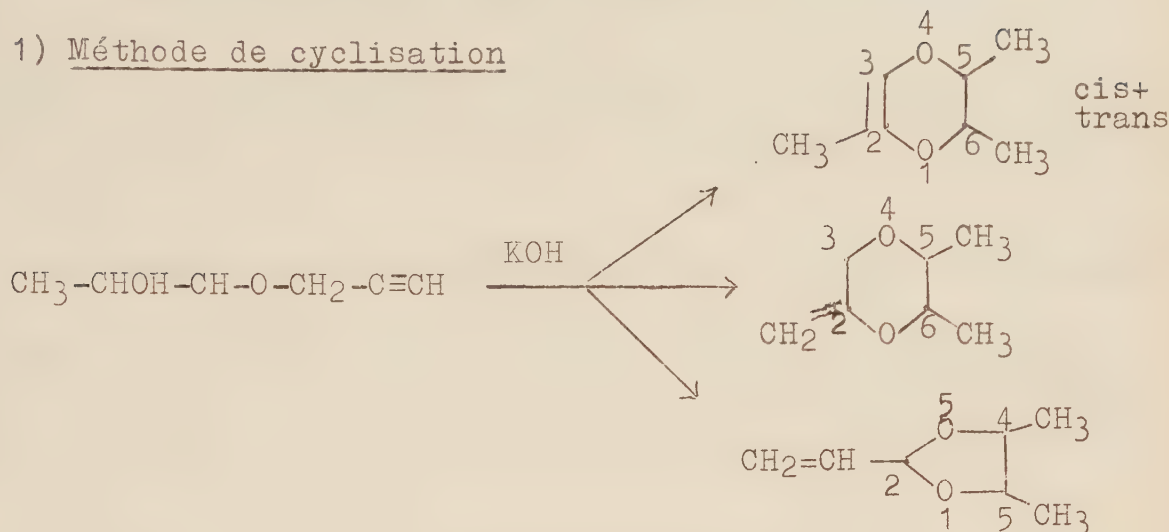
c) Hydratation du phényl-4 vinyl-2 dioxolanne-1,3



hydratation faite en suivant la méthode générale et conduisant à la dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'acroleine.

D - CYCLISATION DU PROPARGYLOXY-3 BUTANOL-2

1) Méthode de cyclisation



La méthode employée est la méthode générale rapportée plus haut. Nous obtenons un mélange de produits.
Rdt : 44 %.

E_b760mm : 130-137°C n_D²⁵ = 1,4250 d₄²⁵ = 0,9717

Analyse C₇H₁₂O₂ $\left\{ \begin{array}{ll} \text{C}_{\text{calc}} : 65,64 \% & \text{C}_{\text{Tr}} : 65,73 \% \\ \text{H}_{\text{calc}} : 9,37 \% & \text{H}_{\text{Tr}} : 9,57 \% \end{array} \right.$

La chromatographie en phase gazeuse du mélange a été réalisée en isotherme à 110°C sur les colonnes Apiezon L, Silicone Rubber SE 30, Silicone Oil et Carbowax et montre trois pics. Les deux premiers correspondent aux différents isomères du dioxolanne, le troisième au mélange dioxanne-dioxène. Seule la colonne polypropylène glycol permet de séparer ces deux derniers produits.

Les temps de rétention et pourcentages des différents produits sont les suivants (110°C) :

diméthyl-4,5 vinyl-2 dioxolanne-1,3 : 3'30" et 5' - 67 %
 triméthyl-2,5,6 paradioxène-2 : 6' - 24 %
 méthylène-2 diméthyl-5,6 paradioxanne : 7'20" - 9 %

2) Isomérisation du méthylène-2 diméthyl-5,6
paradioxanne en triméthyl-2,5,6 paradioxène-2

L'isomérisation conduite selon la méthode générale décrite plus haut demande dix heures de chauffage pour être complète. Elle est suivie en Infra-rouge grâce à la disparition de la bande à 1660 cm^{-1} .

3) Séparation chromatographique des produits du mélange

La chromatographie préparative du mélange ainsi obtenu a été effectuée sur colonne Silicone Rubber SE 30 en isotherme à 110°C . Nous avons ainsi les deux pics correspondant aux isomères du diméthyl-4,5 vinyl-2 dioxolanne-1,3 et celui correspondant aux 2 isomères du triméthyl-2,5,6 paradioxène-2.

α) diméthyl-4,5 vinyl-2 dioxolanne-1,3

Liquide incolore à odeur désagréable.

$\text{Eb}_{760\text{mm}} : 129^{\circ}\text{C}$ $n_D^{25} = 1,4285$ $d_4^{25} = 0,9725$

Analyse $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ $\left\{ \begin{array}{ll} \text{C}_{\text{calc}} : 65,64 \% & \text{C}_{\text{Tr}} : 65,36 \% \\ \text{H}_{\text{calc}} : 9,37 \% & \text{H}_{\text{Tr}} : 9,32 \% \end{array} \right.$

Constantes en accord avec la littérature (38).

Spectre Infra-rouge : il est caractérisé par les bandes
vinyles :

à 3080 cm^{-1} (f) 940 cm^{-1} et 980 cm^{-1} (F)

et les bandes éthéroxydes :

1100 cm^{-1} (F) et 1180 cm^{-1} (f).

Spectre R.M.N. : Nous trouvons :

Région 1,1-1,35 ppm : multiplet correspondant aux protons des groupes méthyles. Ce multiplet provient de la présence de plusieurs isomères.

Région 3,3-3,7 ppm : multiplet correspondant aux 2 protons portés par les carbones (4) et (5).

Région 5-6 ppm : multiplet correspondant aux 3 protons portés par la double liaison et au proton porté par le carbone (2)

β) triméthyl-2,5,6 paradioxène-2

Liquide jaune.

Eb_{760mm} : 136-138°C $n_D^{25} = 1,4310$ $d_4^{25} = 0,9710$

Analyse C ₇ H ₁₂ O ₂	{	C _{calc} : 65,64 %	C _{Tr} : 65,25 %
		H _{calc} : 9,30 %	H _{Tr} : 9,37 %

Spectre Infra-rouge : il est caractérisé par les bandes dues à la double liaison :

à 3085 cm⁻¹ (f) 1695 cm⁻¹ (F) 865 cm⁻¹ (m)

et les bandes dues aux groupes méthyles :

1450 cm⁻¹ (F) et 1380 cm⁻¹ (F)

et les bandes éthéroxydes :

1085 cm⁻¹ (F) et 1160 cm⁻¹ (F).

Spectre R.M.N. : Nous trouvons :

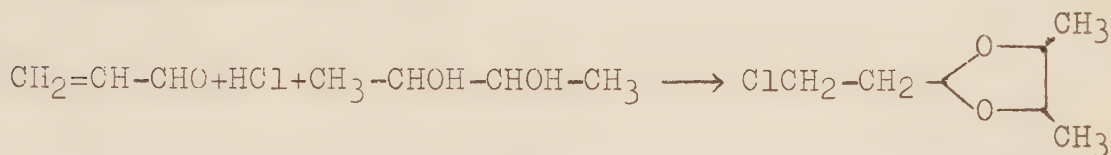
Région 1-1,25 ppm : multiplet correspondant aux 6 protons des groupes méthyles en α des carbones (5) et (6).

- Région 1,6 ppm : deux doublets d'intensité respective 55 % et 45 % correspondant aux 3 protons du groupe méthyle en α de la double liaison. Le fait d'avoir deux doublets montre la présence des deux stéréoisomères possibles ($J=1,2$ cps).
- Région 3,3-4 ppm : multiplet correspondant aux 2 protons portés par les carbones (5) et (6)
- Région 5,5-5,7 ppm: deux quadruplets correspondant au proton éthylénique ($J=1,2$ cps), confirmant la présence des deux isomères.

4) Identification des produits de cyclisation

I - Synthèse du diméthyl-4,5 (vinyl)-2 dioxolanne-1,3 (38)

a) Préparation du diméthyl-4,5 (β -chloréthyl)-2 dioxolanne-1,3



préparé suivant la méthode générale. Rdt : 59 %.

Diméthyl-4,5 (β -chloréthyl)-2 dioxolanne-1,3
(mélange d'isomères)

Liquide incolore.

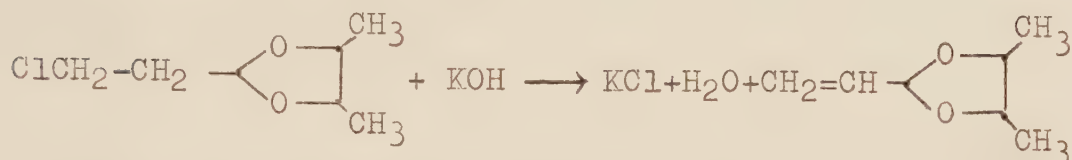
$\text{Eb}_{17\text{mm}}$: 81-83°C $n_D^{25} = 1,4370$ $d_4^{25} = 1,082$

Analyse $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ClO}_2$ $\left\{ \begin{array}{ll} \text{C}_{\text{calc}} : 51,06 \% & \text{C}_{\text{Tr}} : 51,27 \% \\ \text{H}_{\text{calc}} : 7,90 \% & \text{H}_{\text{Tr}} : 7,78 \% \end{array} \right.$

Point d'ébullition (seul donné) en accord avec la littérature (41).

Les chromatographies en phase gazeuse effectuées sur ce produit sur colonne silicone Rubber SE 30 et Apiezon L en isotherme à 150°C donnent 2 pics dans les proportions 60 et 40 %.

b) Préparation du diméthyl-4,5 vinyl-2 dioxolanne-1,3
(mélange d'isomères)



préparé selon la méthode générale. Rdt : 34 %.

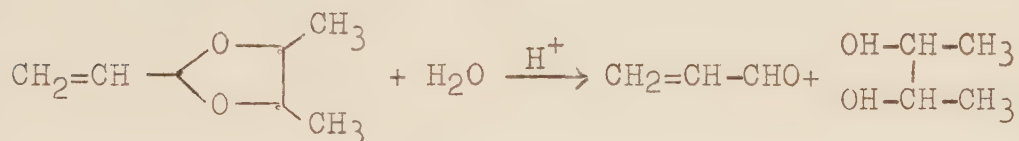
Diméthyl-4,5 vinyl-2 dioxolanne-1,3

déjà décrit plus haut (page 83)

Eb_{760mm} : 129°C n_D²⁵ = 1,4290 d₄²⁵ = 0,970

Spectre I.R. identique à celui décrit plus haut.

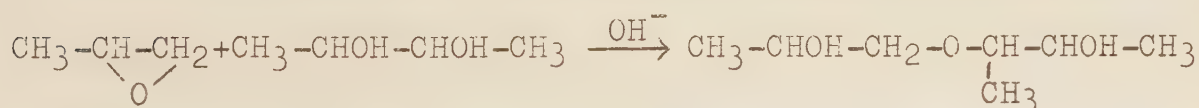
c) Hydratation du diméthyl-4,5 vinyl-2 dioxolanne-1,3



hydratation faite suivant la méthode générale, conduisant à la dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'acroleine.

II - Synthèse du triméthyl-2,5,6 paradioxène-2

a) Préparation de 1'oxa-4 méthyl-5 heptanediol-2,6



préparé selon la méthode générale. Rdt : 35 %.

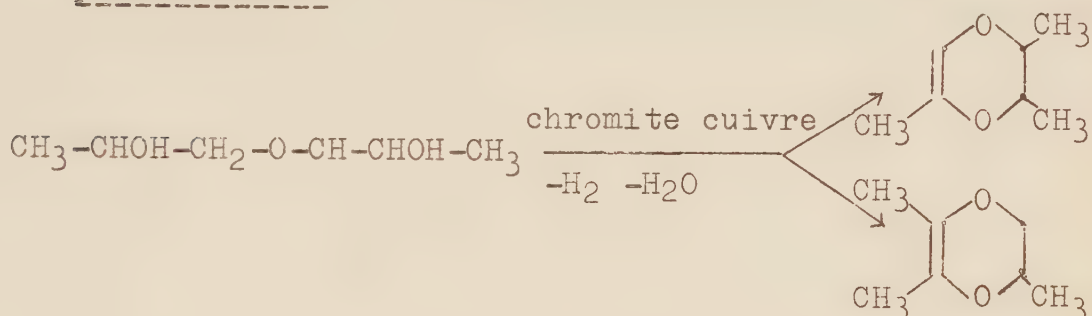
Oxa-4 méthyl-5 heptanediol-2,6

Liquide incolore et visqueux.

Eb_{15mm} : 122°C n_D²⁵ = 1,4395 d₄²⁵ = 1,020

Analyse C₇H₁₆O₃ { C_{calc} : 56,75 % C_{Tr} : 56,65 %
 { H_{calc} : 10,80 % H_{Tr} : 10,83 %

b) Préparation du mélange triméthyl-2,5,6 et -2,3,6
paradioxène-2



produits préparés selon la méthode générale : Rdt. 17 %.

Mélange triméthyl-2,5,6 et -2,3,6 paradioxène-2

Eb_{760mm} : 135-142°C n_D²⁵ = 1,4320 d₄²⁵ = 0,9730

Analyse C₇H₁₂O₂ { C_{calc} : 65,64 % C_{Tr} : 65,25 %
 { H_{calc} : 9,30 % H_{Tr} : 9,37 %

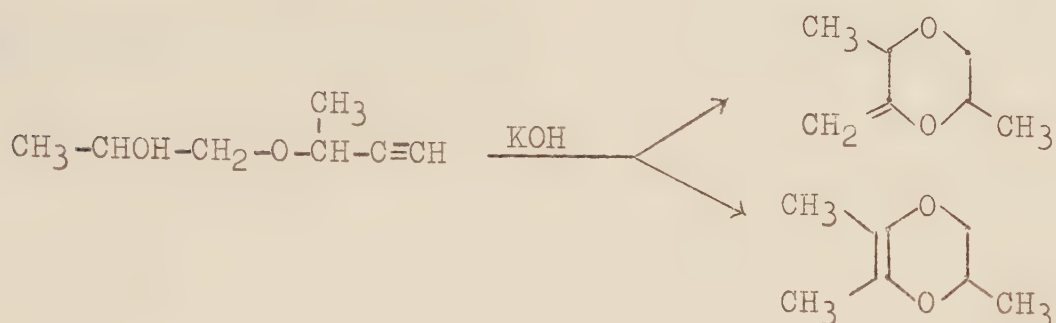
Les chromatographies en phase gazeuse effectuées sur colonne Apiezon L, Silicone Rubber SE 30, polypropylène-glycol en isotherme à 120°C montrent 2 pics.

Pourcentage et temps de rétention des deux produits (120°C) :

triméthyl-2,5,6 paradioxène-2 : 4' 45 %
 triméthyl-2,3,6 paradioxène-2 : 5' 55 %

E - CYCLISATION DU METHYL-3 OXA-4 HEPTYNE-1 OL-6

1) Méthode de cyclisation



La méthode employée est la méthode générale rapportée plus haut. Nous obtenons un mélange de produits.
Rdt. 42 %.

Eb_{760mm} : 138-143°C n_D²⁵ = 1,4360 d₄²⁵ = 0,9800

Analyse C₇H₁₂O₂ $\left\{ \begin{array}{ll} \text{C}_{\text{calc}} : 65,94 \% & \text{C}_{\text{Tr}} : 65,31 \% \\ \text{H}_{\text{calc}} : 9,37 \% & \text{H}_{\text{Tr}} : 9,30 \% \end{array} \right.$

La chromatographie en phase gazeuse du mélange a été réalisée en isotherme à 100-120°C sur colonne Apiezon L, Silicone Rubber SE 30, Silicone Oil et Carbowax et montre un seul pic. Seule la colonne polypropylèneglycol permet de séparer les deux produits du mélange.

Les temps de rétention et pourcentages des produits sont respectivement (isotherme 110°C)

triméthyl-2,3,6 paradioxène-2 : 6'30" 61 %
méthylène-2 diméthyl-3,6 paradioxanne : 7'30" 39 %.

2) Isomérisation du méthylène-2 diméthyl-3,6 paradioxanne en triméthyl-2,3,6 paradioxène-2

L'isomérisation conduite selon la méthode générale

décrite plus haut demande vingt heures de chauffage pour être complète. Elle est suivie en Infra-rouge grâce à la disparition de la bande à 1660 cm^{-1} .

Après isomérisation du mélange, il reste alors un seul produit :

Triméthyl-2,3,6 paradioxène-2

Liquide jaune.

E_b760mm : $140-141^{\circ}\text{C}$ $n_D^{25} = 1,4335$ $d_4^{25} = 0,9750$

Analyse $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$	{	C _{calc} : 65,64 %	C _{Tr} : 65,31 %
		H _{calc} : 9,37 %	H _{Tr} : 9,30 %

Spectre Infra-rouge : il est caractérisé par les bandes dues à la double liaison

à 1700 cm^{-1} (F) 860 cm^{-1} (m)

celles du groupe méthyle :

1450 cm^{-1} (F) 1380 cm^{-1} (F)

et celles de la fonction étheroxyde :

1130 cm^{-1} (F) et 1170 cm^{-1} (F).

Spectre R.M.N. : Nous trouvons :

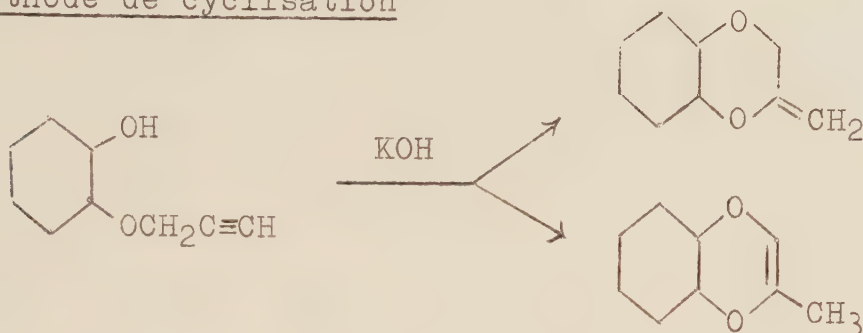
Région 1,1-1,2 ppm : doublet correspondant au groupe méthyle en α du carbone (6) ($J=6\text{ cps}$)

Région 1,6 ppm : singulet correspondant aux 2 groupes méthyles en α de la double liaison

Région 3,2-4 ppm : multiplet correspondant aux 3 protons portés par les carbones (5) et (6)

F - CYCLISATION DU PROPARGYLOXY-2 CYCLOHEXANOL-1 TRANS

1) Méthode de cyclisation



a) Cyclisation du propargyloxy-2 cyclohexanol-1 trans

La méthode employée est la méthode générale rapportée plus haut.

Nous obtenons un mélange de produits. Rdt : 30 %.

Eb_{18mm} : 92-93°C n_D²⁵ = 1,4790 d₄²⁵ = 1,015

Analyse C ₉ H ₁₄ O ₂	{	C _{calc} : 70,10 %	C _{Tr} : 70,11 %
		H _{calc} : 9,10 %	H _{Tr} : 9,01 %.

La chromatographie en phase gazeuse de ce mélange a été réalisée sur colonne Apiezon L, Silicone Rubber SE 30 et polypropyleneglycol en isotherme à 160°C. Seule cette dernière colonne sépare les deux produits.

Les temps de rétention et pourcentage des produits sont (160°C) cyclohexano [b] méthyl-2 paradioxène-2 : 10' - 84%
cyclohexano [b] méthylène-2 paradi-oxanne : 10'20"-16%.

b) Cyclisation du propargyloxy-2 cyclohexanol-1
(cis + trans)

Le chlorure de propargyle réagit sur le cyclohexanediol (cis + trans) sodé en donnant directement un produit

cyclisé sans que l'on puisse isoler le produit intermédiaire selon le mode opératoire suivant :

Dans un tricol d'un litre muni d'un réfrigérant ascendant, d'une agitation mécanique et d'une boule à brome, on a placé 50 grammes du cyclohexanediol (cis + trans) et 400 cc de toluène. Le tout est chauffé à l'ébullition. Le cyclohexanediol se dissout complètement dans le toluène. On ajoute alors, par petits fragments, 3 grammes de sodium. Lorsque le sodium a complètement réagi, on refroidit la masse réactionnelle jusqu'à la température d'ébullition du chlorure de propargyle (56°C) que l'on ajoute alors goutte à goutte par l'intermédiaire de la boule à brome. On chauffe ensuite le mélange à reflux pendant 6 heures; puis, après refroidissement, on filtre le sel formé. On chasse ensuite le toluène du filtrat et distille. On recueille la fraction 88-94°C sous 20 mm. Rendement : 7 %.

Une chromatographie en phase gazeuse faite en isotherme à 160°C sur colonne Silicone Rubber SE 30 permet de séparer les isomères cis et trans du cyclohexano [b] méthyl-2 paradioxène-2.

Les temps de rétention et pourcentages des deux produits sont :

produit	cis	:	9'	-	40 %
produit	trans	:	10'	-	60 %.

2) Isomérisation du cyclohexano [b] méthylène-2
paradioxanne en cyclohexano [b] méthyl-2 paradioxène-2

L'isomérisation conduite selon la méthode générale demande une heure pour être complète.

3) Séparation chromatographique du mélange des stéréo-
isomères du cyclohexano [b] méthyl-2 paradioxène-2

La chromatographie préparative du mélange a été réalisée en isotherme à 160°C sur colonne Silicone Rubber SE 30.

Nous avons isolé :

α) cyclohexano [b] méthyl-2 paradioxène-2 trans

Liquide jaune clair.

Eb_{18mm} : 92°C $n_D^{25} = 1,4772$ $d_4^{25} = 1,014$

Analyse C₉H₁₄O₂ $\left\{ \begin{array}{ll} C_{calc} : 70,10 \% & C_{Tr} : 70,11 \% \\ H_{calc} : 9,10 \% & H_{Tr} : 9,01 \% \end{array} \right.$

Spectre Infra-rouge : il est caractérisé par les bandes dues à la double liaison :

à 3085 cm⁻¹ (f) 1695 cm⁻¹ 860 cm⁻¹ (m)

celles dues au groupe méthyle :

1450 cm⁻¹ (F) et 1380 cm⁻¹ (F)

celles dues à la fonction éthéroxyde :

1130 cm⁻¹ et 1170 cm⁻¹ (F).

Spectre R.M.N. : Nous trouvons :

Région 1,6 ppm : doublet correspondant au groupe méthyle en α de la double liaison (J=1,2 cps)

Région 1,2-2,1 ppm : multiplet correspondant aux 8 protons des groupes -CH₂- du cycle

Région 3,3-3,5 ppm : multiplet correspondant aux 2 protons de jonction des 2 cycles

Région 5,6 ppm : quadruplet correspondant au proton éthylénique (J=1,2 cps)

β) Cyclohexano [b] méthyl-2 paradioxène-2 cis

Liquide jaune clair.

Eb_{18mm} : 92°C $n_D^{25} = 1,4750$

Spectre Infra-rouge : identique à celui du produit trans.

Spectre R.M.N.

La seule différence avec le spectre du produit trans réside dans la position des protons de jonction qui donnent un multiplet dans la région 3,7-4 ppm (au lieu de 3,3-3,5 ppm). Le reste est identique.

TROISIEME PARTIE

ADDITION D'ALCOOLS SUR LES PARADIOXENES-2

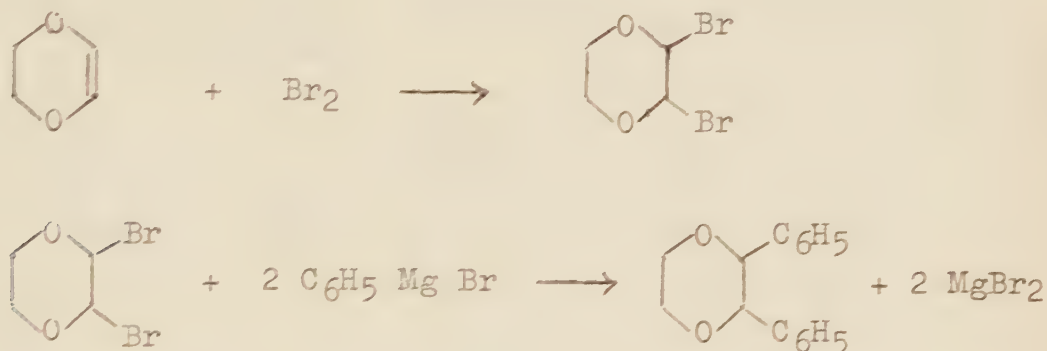
Les composés cycliques tels que les dihydropyrannes ou les dihydrofurannes donnent très facilement lieu à des réactions d'addition électrophile en milieu acide.

Les dialcoyl-5,6 méthyl-2 paradioxènes-2 doivent présenter des propriétés voisines. Mais l'introduction dans le cycle de la molécule d'un deuxième atome d'oxygène semble lui donner un caractère d'instabilité en milieu acide gênant les possibilités réactionnelles de ces produits.

Nous avons pu cependant additionner des alcools sur la double liaison de ces hétérocycles.

A - BIBLIOGRAPHIE GENERALE DES PROPRIETES DES PARADIOXENES-2

Du fait de leur instabilité, les composés insaturés présentant deux hétéroatomes d'oxygène sont des produits assez peu étudiés. Quelques réactions ont été réalisées sur le seul paradioxène-2 connu depuis longtemps. R.Z. SUMNERBELL en a réalisé l'ozomolyse en 1935 (42) : il obtient un ozonide qui par hydrolyse donne l'éthylène glycol et l'acide formique. Le même auteur a réalisé sur le paradioxène-2 l'addition de brome pour former le dibromo-2-3 paradioxanne (42), composé déjà décrit par F. TELLEGEN (68). La structure du produit obtenu, très instable, est prouvée par l'action du bromure de phénylmagnésium qui conduit au diphényl-2,3 paradioxanne :



L'action du chlore sur le paradioxène-2 conduit aussi au dichloro-2-3 paradioxanne (42), composé déjà obtenu par J. BOESCHEN (69).

Par contre, par action du chlore sur le méthyl-2 paradioxène-2, M.J. CROXALL (1) dégrade la molécule obtenant de l'aldéhyde pyruvique et du glycol éthylénique.

L'action de l'acide chlorhydrique (42) (45) et de l'acide bromhydrique sur le paradioxène-2 se traduit par la formation de chloro-2 paradioxanne et de bromo-2 paradi-xanne, ce dernier produit étant très peu stable.

Par hydratation du méthyl-2 paradioxène-2, W.J. CROXALL et M. DAWSON (1) dégradent la molécule de la même façon obtenant du glycol et de l'aldéhyde pyruvique.

Signalons enfin (73) (74) pour mémoire, les polymérisations du paradioxène-2 réalisées par J.L. JUNK (73) et N.D. FIELD (74).

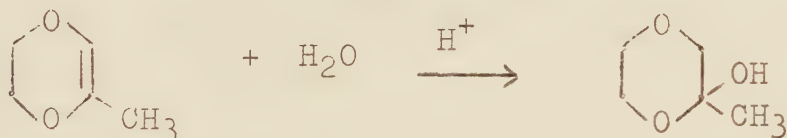
Ainsi, si quelques réactions ont été réalisées sur le paradioxène-2, aucune addition n'a été faite sur les paradioxènes-2 substitués, puisque les seules réactions effectuées sur ces produits se sont traduites par une dégradation de la molécule.

B - PARTIE THEORIQUE

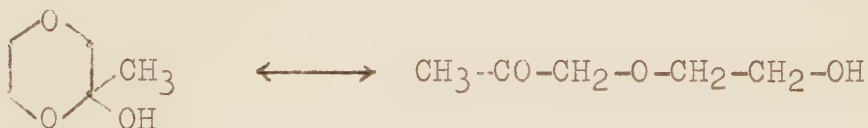
1 - COMPORTEMENT DE LA MOLECULE D'ALCOYL-PARADIOXENE-2 EN MILIEU ACIDE

Les paradioxènes-2 substitués préparés dans ce travail ne peuvent être conservés très longtemps; ils jaunissent et se dégradent rapidement. Cependant, nous avons remarqué que l'addition de potasse avait pour effet d'inhiber fortement cette dégradation. Par contre, le spectre Infra-rouge d'un produit laissé en présence de traces acides présente très rapidement une bande à 3450 cm^{-1} caractéristique de la fonction alcool et une bande à 1730 cm^{-1} caractéristique du groupe carbonyle.

Nous avons pensé d'abord que ce fait provenait d'une hydratation spontanée du paradioxène-2 substitué selon :



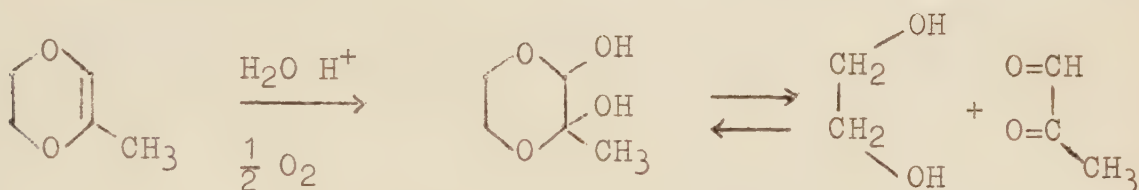
Ce dernier composé pouvant exister sous sa forme tautomère cétonique :



aurait permis d'expliquer les anomalies spectrales.

Nous avons alors essayé de réaliser l'hydratation en milieu acide des paradioxènes-2 substitués en opérant comme dans le cas des dihydropyranes (75), mais nous n'avons jamais pu isoler le produit d'hydratation recherché. Depuis, nous avons pris connaissance des travaux de W.J. CROXALL et N. DAWSON (1) qui, étudiant l'hydratation en milieu acide du méthyl-2 paradioxène-2 ont isolé l'aldéhyde pyruvique et le glycol éthylénique comme produits de réaction.

Cette hydratation conduirait donc aux mêmes résultats que l'action des sels mercuriques étudiés par R.K. SUMMERBELL (53), et impliquerait une oxydation de la molécule (au contact de l'air)

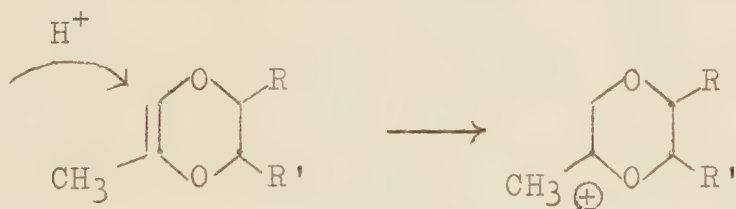


Ainsi, les alcoylparadioxènes-2 ne sont pas stables en milieu acide et subissent une dégradation gênante pour réaliser d'autres réactions dans le milieu réactionnel.

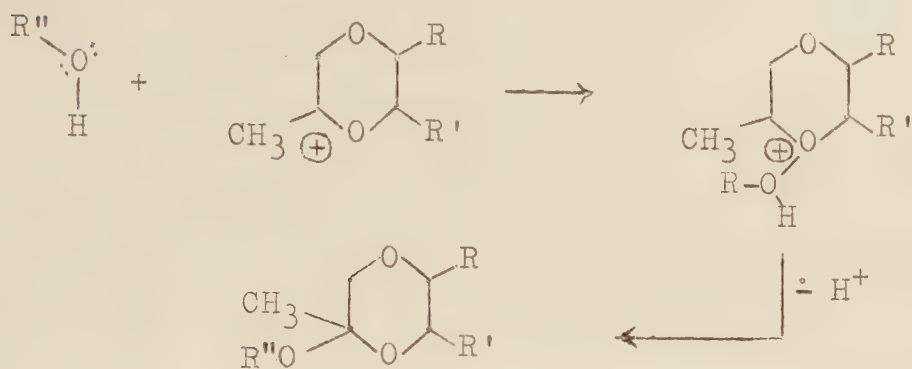
2 - MECANISME DE L'ADDITION DES ALCOOLS

C'est une réaction en deux étapes :

- d'abord fixation d'un proton sur la molécule pour donner le carbocation secondaire plus stable :



Puis attaque de la molécule d'alcool :



D'où, en principe, formation d'un seul produit.

3 - RESULTATS

Le tableau suivant montre les réactions effectuées.

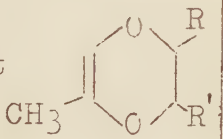
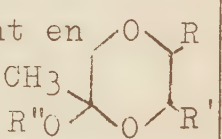
Produit de départ 	Réactif R''OH	Rendement en 
R=R'=H	R''=CH ₃ -(CH ₂) ₃ -	33 %
R=H R'=CH ₃	R''=CH ₃ -(CH ₂) ₃ -	37 %
R=H R'=CH ₃	R''=CH ₃ -CH ₂ -	30 %
R=R'=CH ₃	R''=CH ₃ -(CH ₂) ₃	27 %
R=R'=- (CH ₂) ₄ -	R''=CH ₃ -(CH ₂) ₃	25 %

TABLEAU VII

Le choix du réactif s'est porté sur un alcool relativement lourd afin d'obtenir des produits de réaction à point d'ébullition suffisamment élevé pour être facilement séparés des produits de départ n'ayant pas réagi.

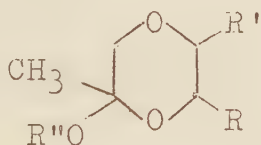
Notons que les réactions ont été effectuées, non pas sur des paradioxènes purs, mais sur les mélanges obtenus dans la deuxième partie de ce travail contenant également des vinyl-dioxolanne-1,3. Or, ces derniers produits se coupent en milieu acide donnant de l'acroleine qui peut réagir sur les alcools en donnant des acétals. Mais, les points d'ébullition et analyses des produits obtenus écartent la possibilité d'obtention de ces acétals.

C - PARTIE PRATIQUE

1 - METHODE GENERALE D'OBTENTION DES ALCOXY-2-METHYL-2 PARADIOXANNES

Dans un ballon de 250 cc, muni d'un thermomètre, d'un réfrigérant ascendant et d'une agitation mécanique, on place $\frac{2}{10}$ mole de dialcoyl-5-6 méthyl-2 paradioxène-2, $\frac{1}{2}$ mole d'alcool butylique (ou éthylique) et deux gouttes d'acide chlorhydrique concentré. On agite le tout; le mélange s'échauffe jusqu'à 70-80°C, puis refroidit lentement. On neutralise à la soude diluée et extrait à l'éther. La couche étherée est lavée trois fois à l'eau puis séchée sur sulfate de sodium. On distille ensuite le produit sous vide.

2 - PRODUITS OBTENUS



a) n-butoxy-2 méthyl-2 paradioxanne $R=R'=H$ $R''=C_4H_9$

Liquide incolore.

Rdt : 33 % Eb_{2,5mm} : 65°C $n_D^{25} = 1,4280$ $d_4^{25} = 0,9380$

Analyse $C_9H_{18}O_3$ $\left\{ \begin{array}{ll} C_{calc} : 61,96 \% & C_{Tr} : 62,05 \% \\ H_{calc} : 10,31 \% & H_{Tr} : 10,40 \% \end{array} \right.$

b) n-butoxy-2 diméthyl-2,6 paradioxanne $R=CH_3 R'=H R''=C_4H_9$

Liquide incolore.

Rdt : 37 % Eb_{1mm} : 56°C $n_D^{25} = 1,4289$ $d_4^{25} = 0,9423$

Analyse $C_{10}H_{20}O_3$ $\left\{ \begin{array}{ll} C_{calc} : 63,80 \% & C_{Tr} : 64,50 \% \\ H_{calc} : 10,70 \% & H_{Tr} : 10,62 \% \end{array} \right.$

c) éthoxy-2 diméthyl-5,6 paradioxanne $R=CH_3 R'=H R''=C_2H_5$

Liquide incolore.

Rdt : 30 % Eb_{35mm} : 100°C $n_D^{25} = 1,4250$ $d_4^{25} = 0,9350$

Analyse $C_8H_{16}O_3$ $\left\{ \begin{array}{ll} C_{calc} : 60 \% & C_{Tr} : 59,84 \% \\ H_{calc} : 10 \% & H_{Tr} : 10,16 \% \end{array} \right.$

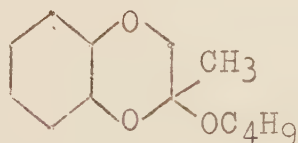
d) n-butoxy-2 triméthyl-2,5,6 paradioxanne $R=R'=CH_3$
 $R''=C_4H_9$

Liquide incolore.

Rdt : 27 % Eb_{2,3mm} : 68°C $n_D^{25} = 1,4330$ $d_4^{25} = 0,9451$

Analyse $C_{11}H_{22}O_3$ $\left\{ \begin{array}{ll} C_{calc} : 65,35 \% & C_{Tr} : 65,51 \% \\ H_{calc} : 10,89 \% & H_{Tr} : 10,69 \% \end{array} \right.$

e) n-butoxy-2 méthyl-2 cyclohexano [b] paradioxanne



(trans)

Liquide incolore très visqueux.

Rdt : 25 % Eb_{0,2mm} : 78°C n_D²⁵ = 1,4608

Analyse C ₁₃ H ₂₄ O ₃	{	C _{calc} : 68,39 %	C _{Tr} : 62,84 %
		H _{calc} : 10,52 %	H _{Tr} : 10,35 %

CONCLUSIONS GENERALES

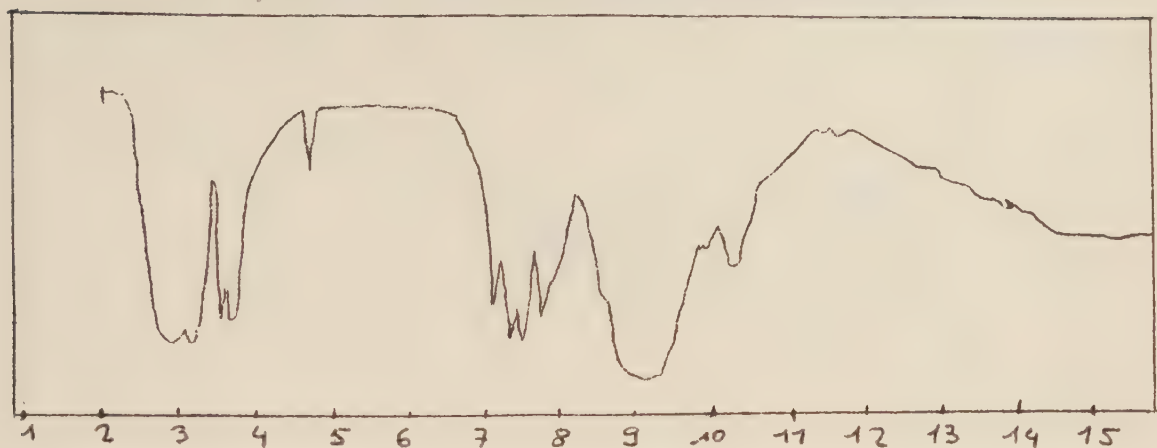
Au cours de ce travail, nous avons synthétisé des propargyloxyalcanols substitués soit par action du chlorure de propargyle sur un monoglycolate de sodium, soit par action de l'alcool propargylique sur un époxyde en milieu acide ou alcalin. Le recoupement de ces deux méthodes nous a permis de confirmer les données théoriques du sens d'ouverture des époxydes dissymétriques en milieu acide ou alcalin.

La distillation, en milieu alcalin, des propargyloxyalcanols ne conduit pas seulement, comme l'indiquent W. CROXALL et N. DAWSON (1), à des paradioxènes substitués, mais également à des paradioxannes et des dioxolannes-1,3 substitués. L'étude spectrale I.R. et R.M.N. des constituants du mélange séparés par chromatographie préparative et les synthèses d'identification chimique confirment les structures de ces différents composés. Un mécanisme d'isomérisation des propargyloxyalcanols en isomères acétyléniques disubstitués permet d'expliquer nos résultats.

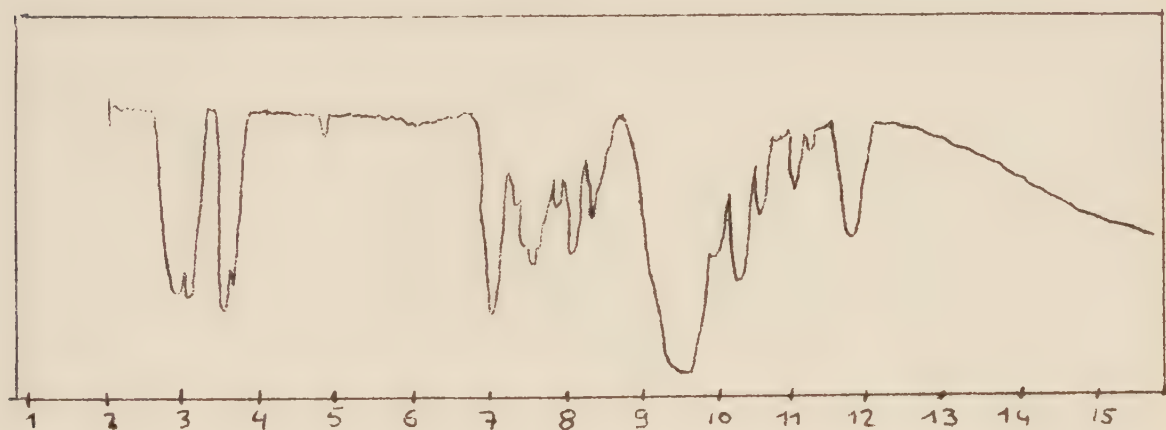
Enfin, nous avons étudié quelques propriétés des paradioxènes substitués, composés assez peu stables en milieu acide. Si l'hydratation conduit à une dégradation de la molécule, il est par contre possible d'additionner sur la double liaison de ces produits des alcools, afin d'obtenir des alcoxy-2 méthyl-2 alcoyl-3,5,6 paradioxannes.

SPECTRES INFRAROUGES

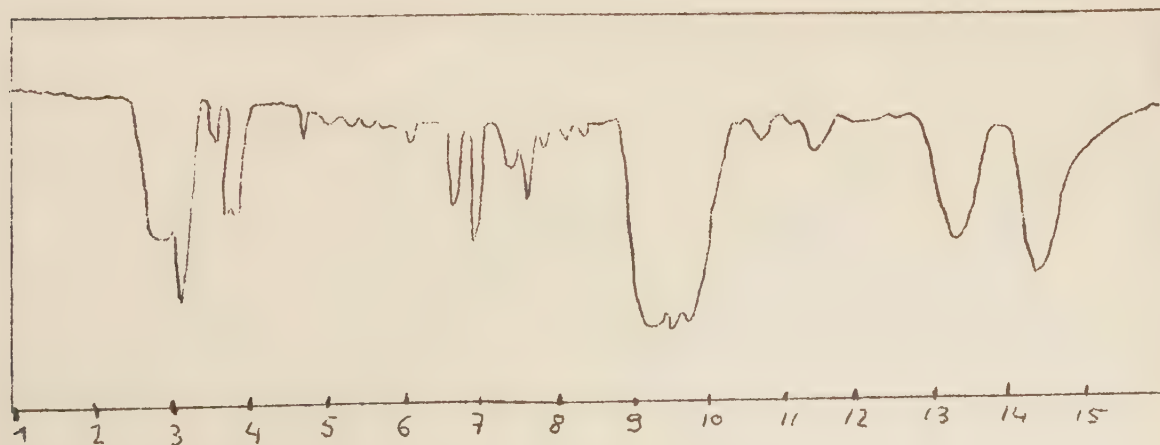
SPECTRE N° 1 - PROPARGYLOXY-1 PROPANOL-2



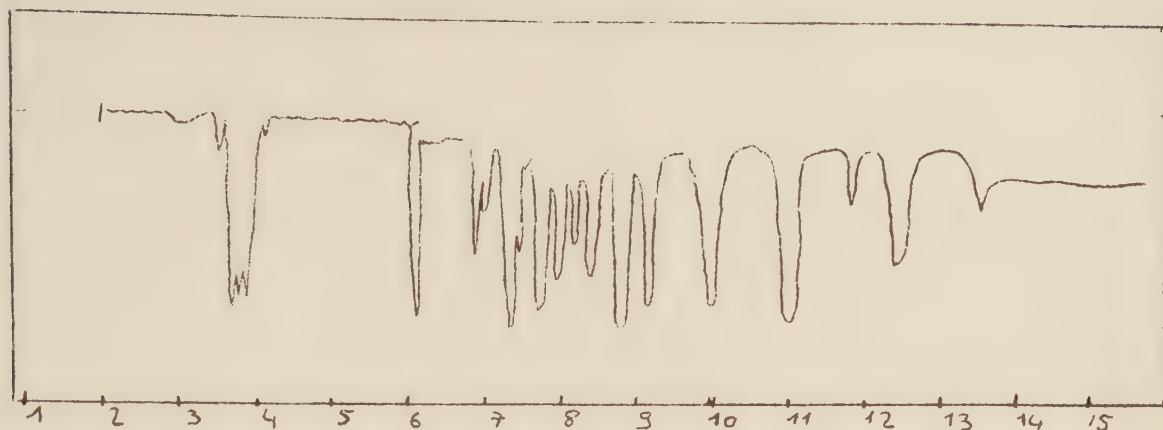
SPECTRE N° 2 - PROPARGYLOXY-2 CYCLOHEXANOL-1



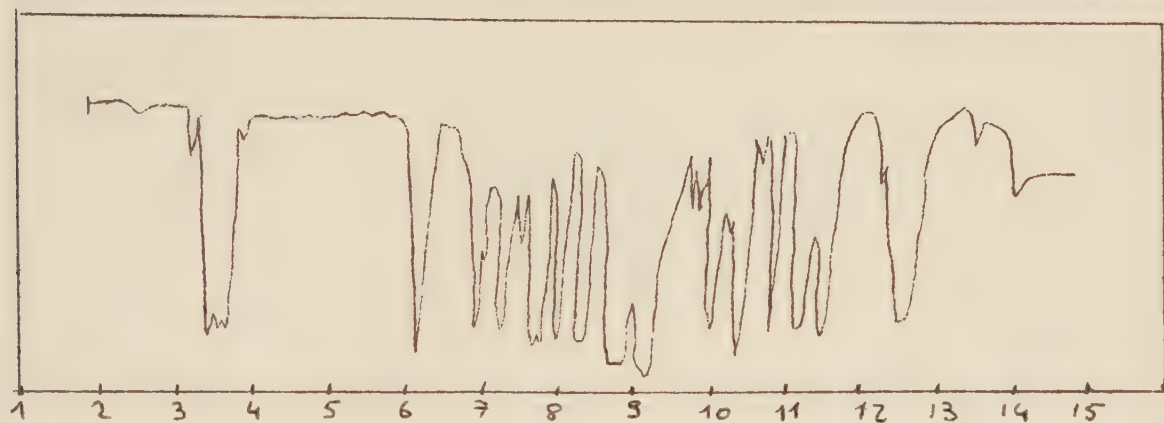
SPECTRE N° 3 - PROPARGYLOXY-2 PHENYL-2 ETHANOL-1
et PROPARGYLOXY-2 PHENYL-1 ETHANOL-1



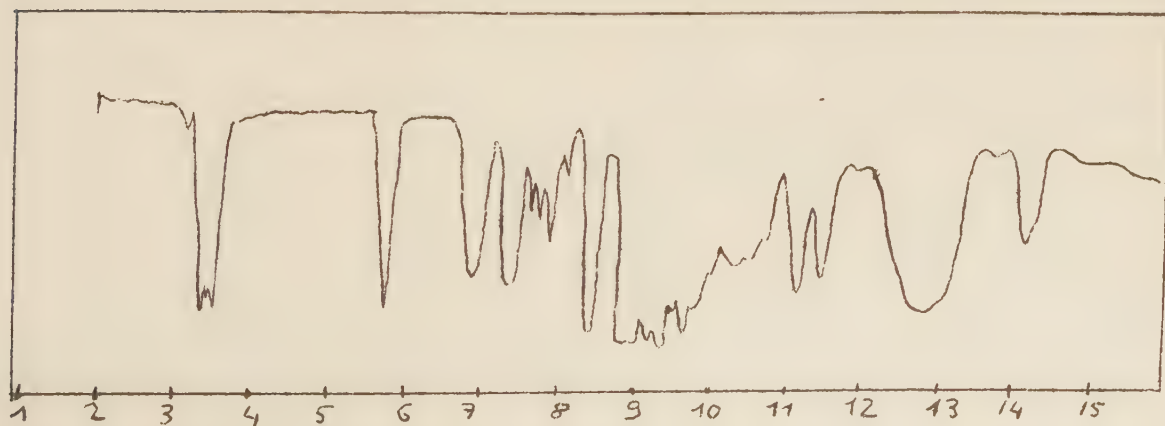
SPECTRE N° 4 - METHYL-2 PARADIOXENE-2



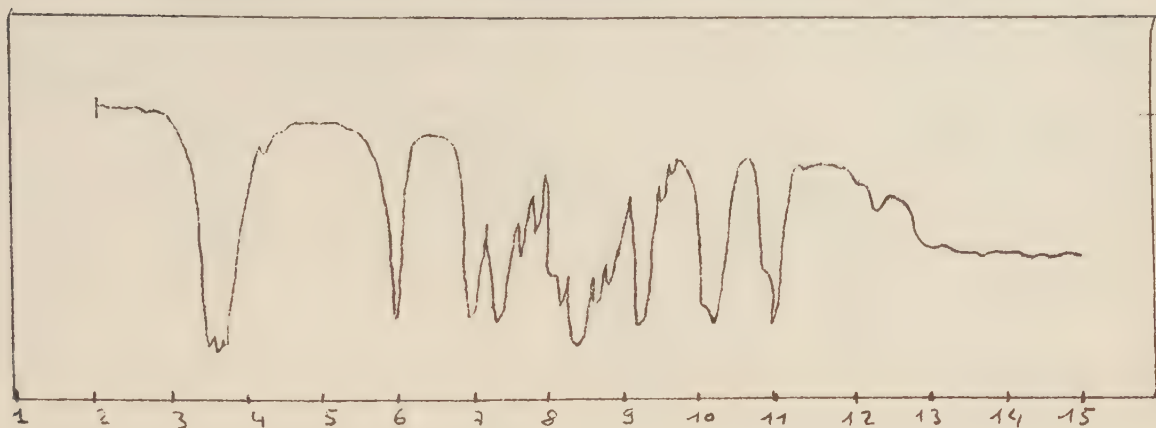
SPECTRE N° 5 - DIMETHYL-2,6 PARADIOXENE-2



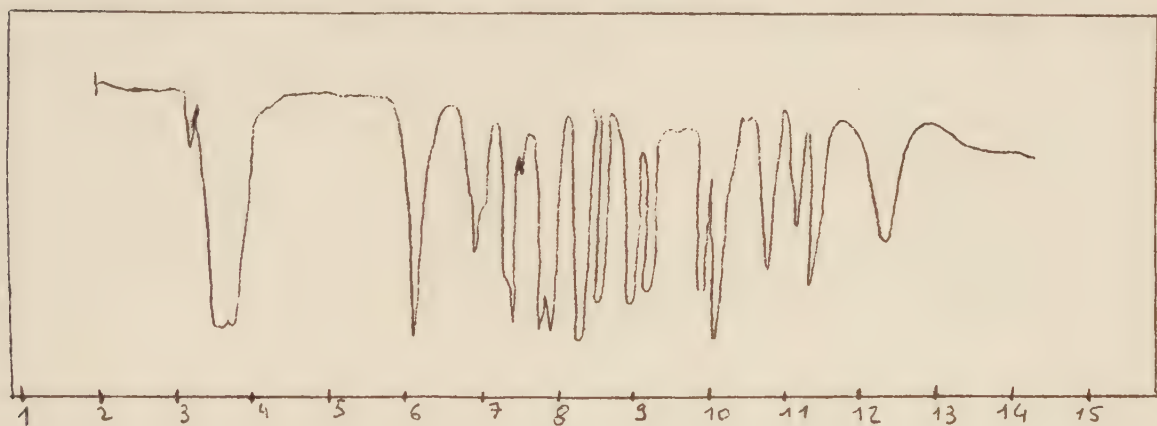
SPECTRE N° 6 - TRIMETHYL-2,5,6 PARADIOXENE-2



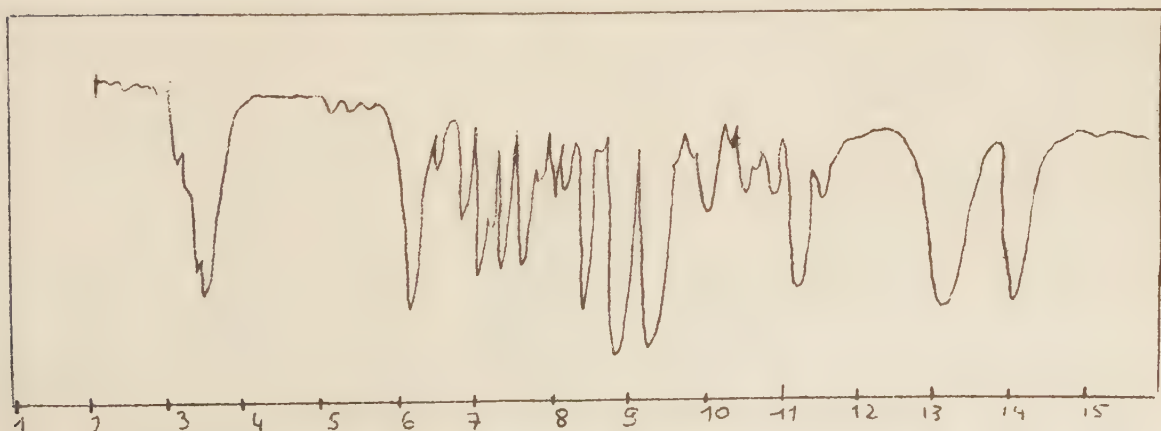
SPECTRE N° 7 - TRIMETHYL-2,3,6 PARADIOXENE-2



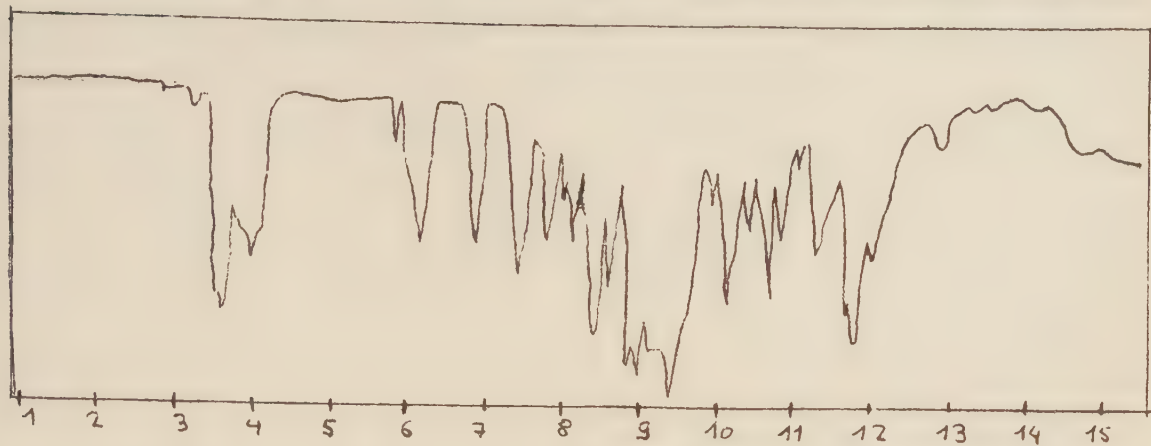
SPECTRE N° 8 -- CYCLOHEXANO METHYL-2 PARADIOXENE-2
cis et trans



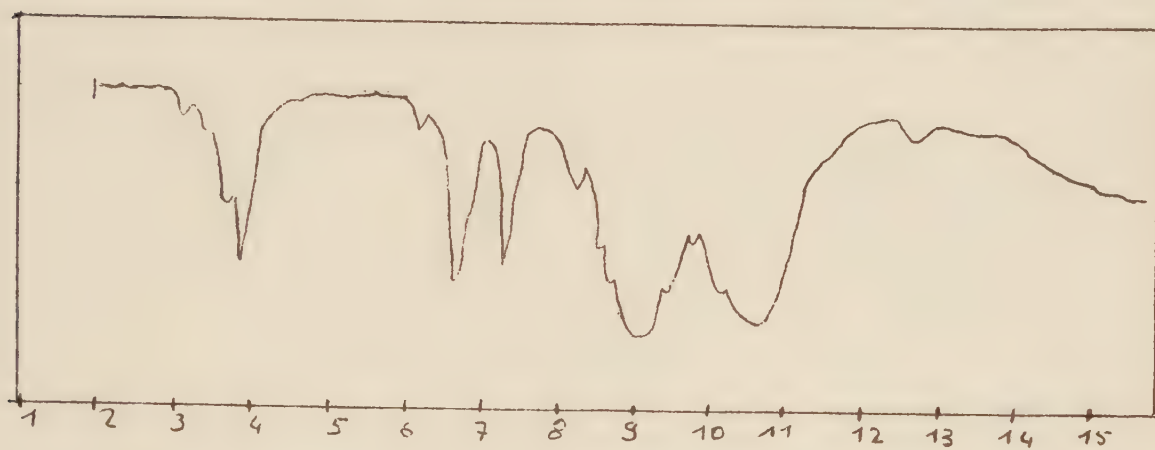
SPECTRE N° 9 - PHENYL-5 METHYL-2 PARADIOXENE-2
et PHENYL-6 METHYL-2 PARADIOXENE-2



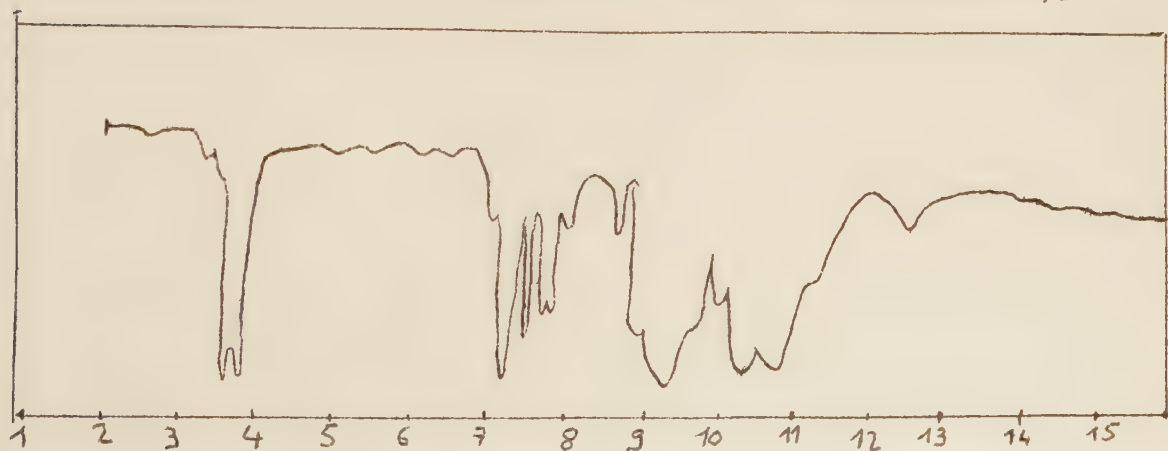
SPECTRE N° 10 - METHYLENE-2 METHYL-6 PARADIOXANNE



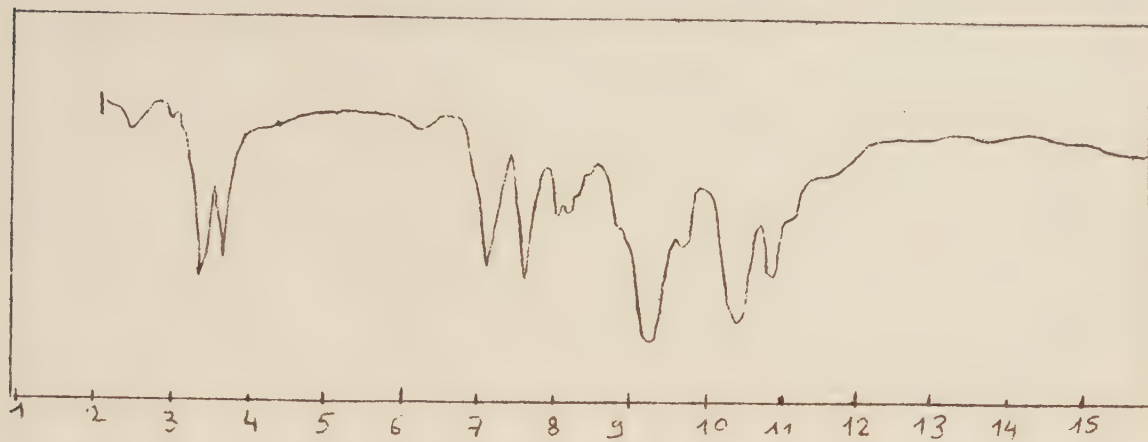
SPECTRE N° 11 - VINYL-2 DIOXOLANNE-1,3



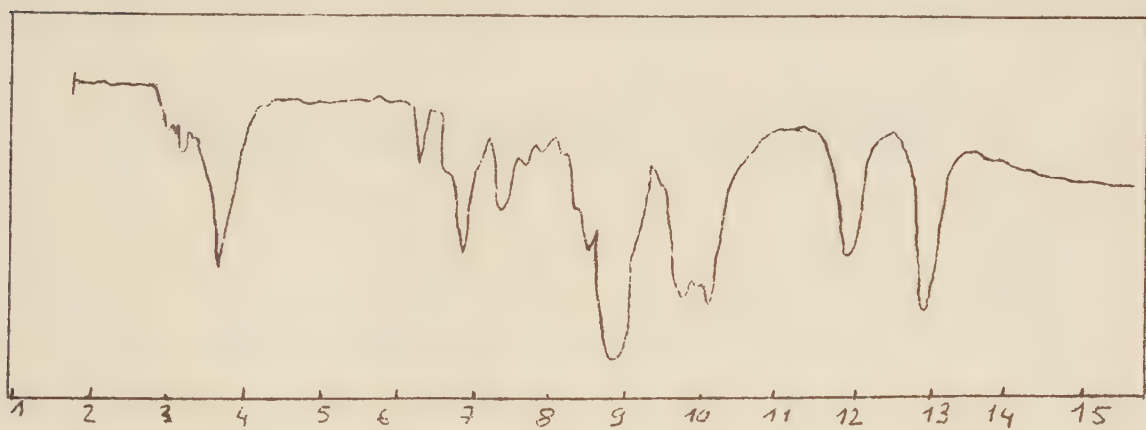
SPECTRE N° 12 - METHYL-4 VINYL-2 DIOXOLANNE-1,3



SPECTRE N° 13 - DIMETHYL-4,5 VINYL-2 DIOXOLANNE-1,3

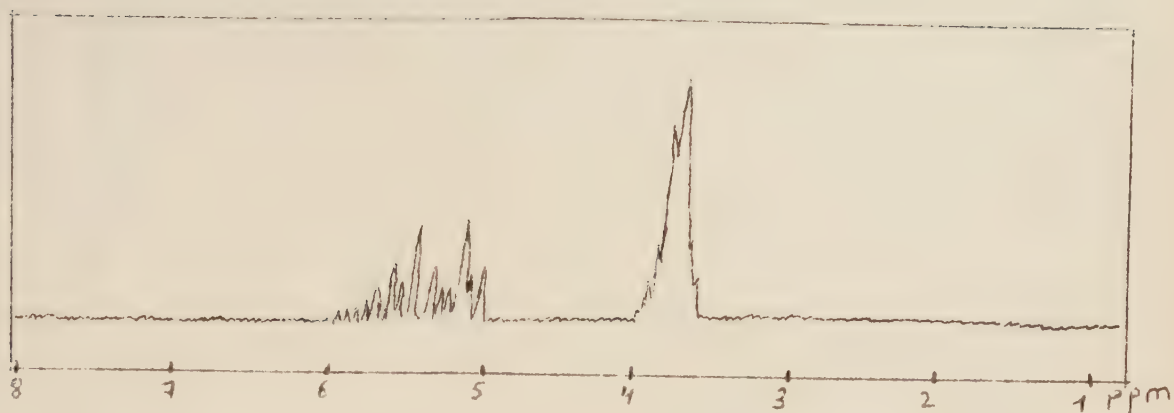


SPECTRE N° 14 - PHENYL-4 VINYL-2 DIOXOLANNE-1,3

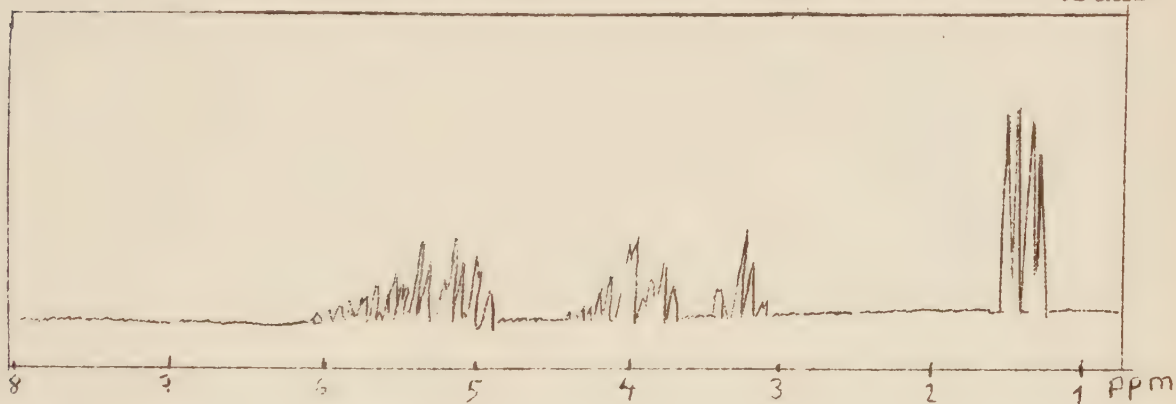


SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

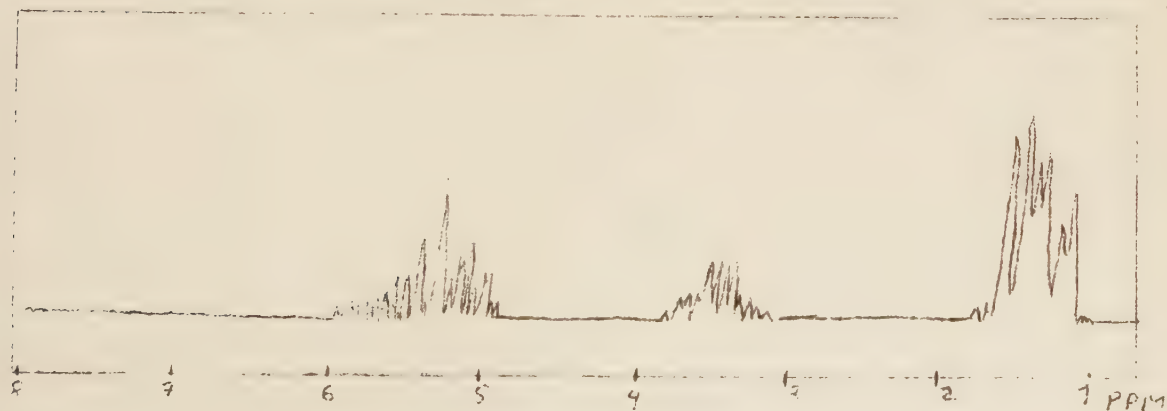
SPECTRE N° 1 - VINYL-2 DIOXOLANNE-1,3



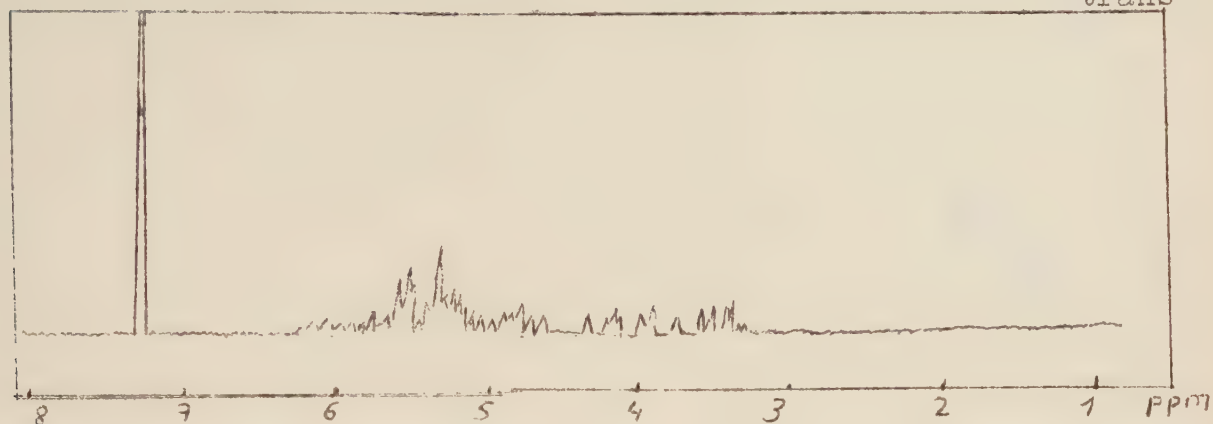
SPECTRE N° 2 - METHYL-4 VINYL-2 DIOXOLANNE-1,3 ^{cis & trans}



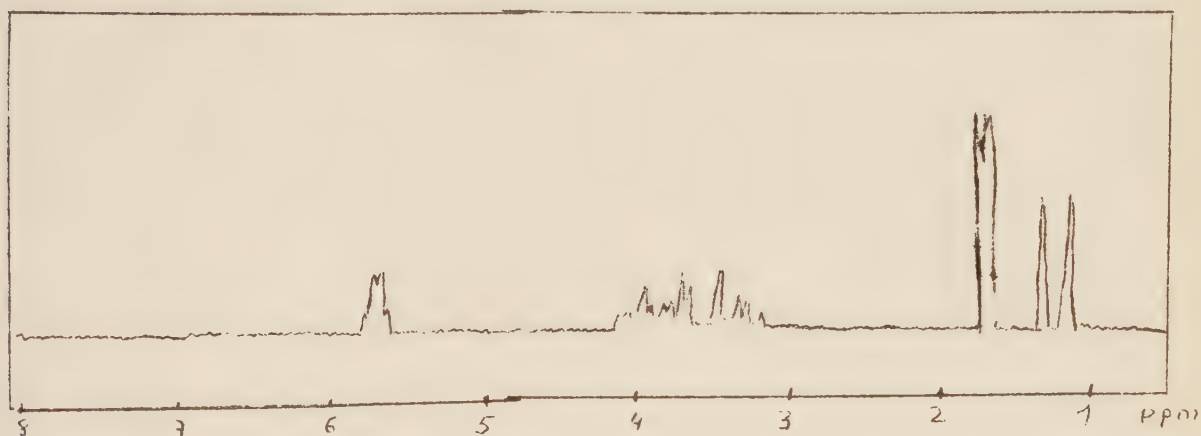
SPECTRE N° 3 - DIMETHYL-4,5 VINYL-2 DIOXOLANNE-1,3
(mélange d'isomères)



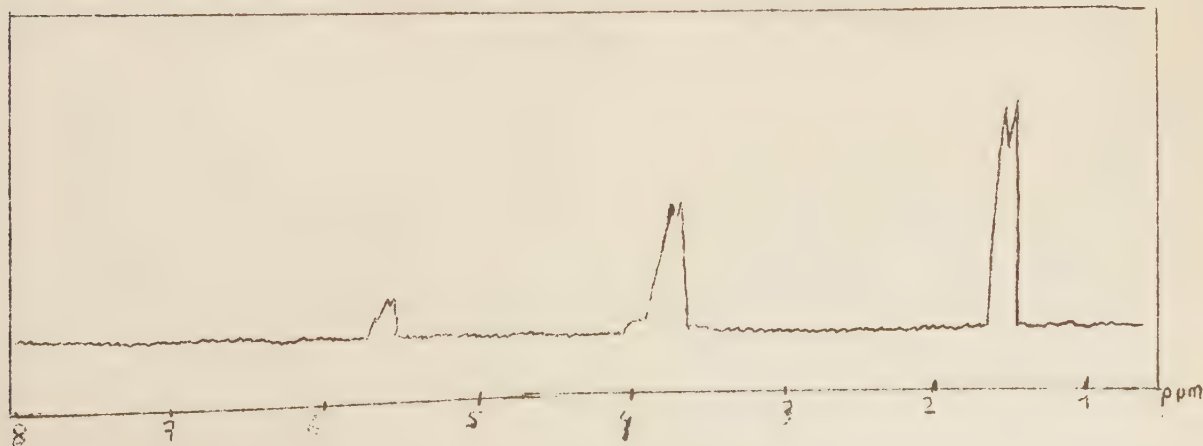
SPECTRE N° 4 - PHENYL-4 VINYL-2 DIOXOLANNE-1,3 cis & trans



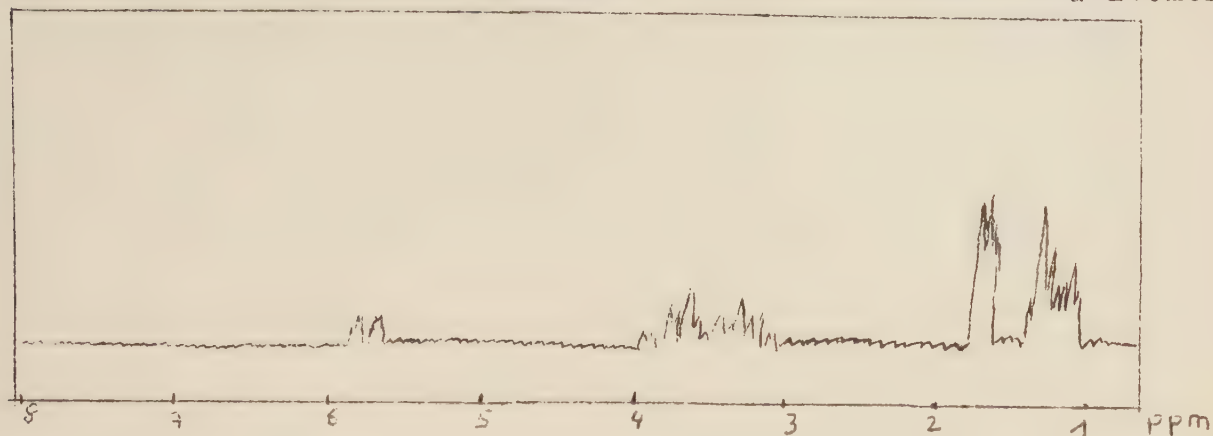
SPECTRE N° 5 - DIMETHYL-2,6 PARADIOXENE-2



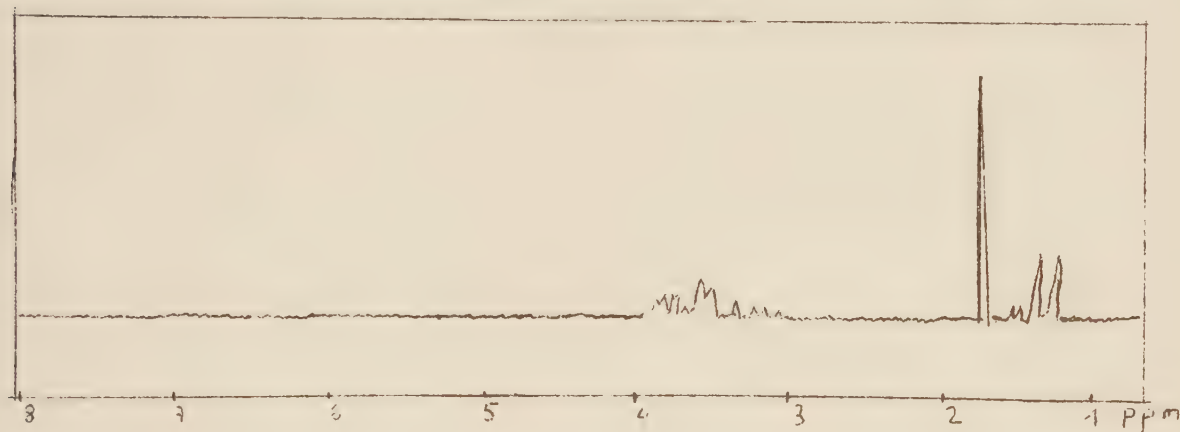
SPECTRE N° 6 - METHYL-2 PARADIOXENE-2



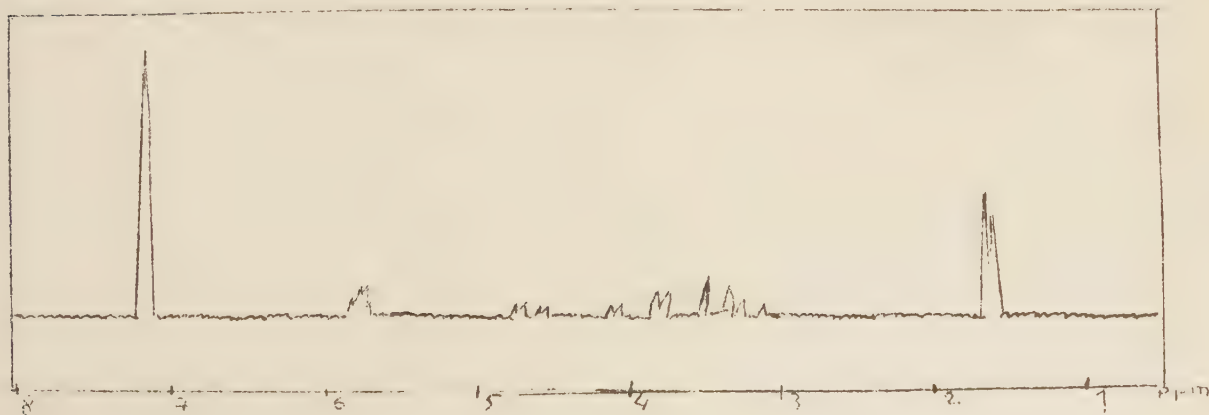
SPECTRE N° 7 - TRIMETHYL-2,5,6 PARADIOXENE-2 (mélange d'isomères)



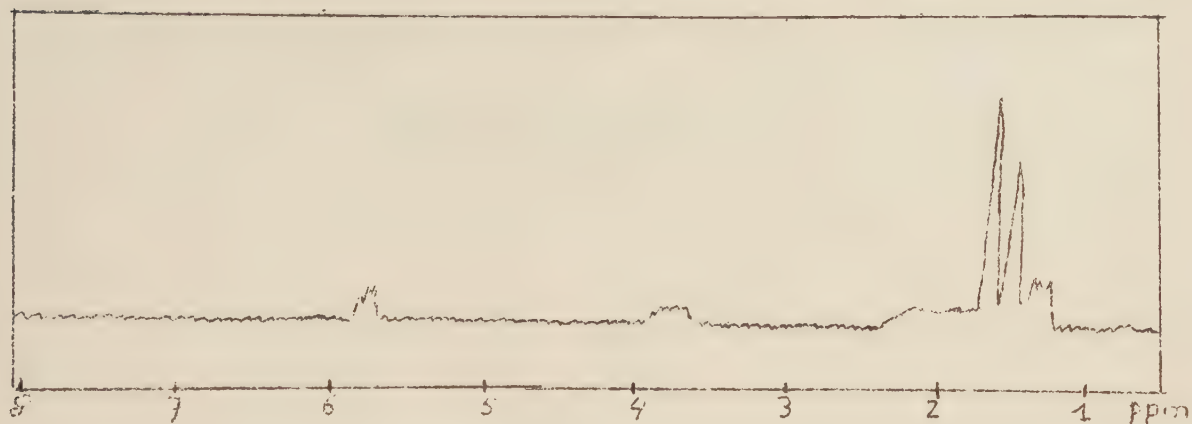
SPECTRE N° 8 - TRIMETHYL-2,3,6 PARADIOXENE-2



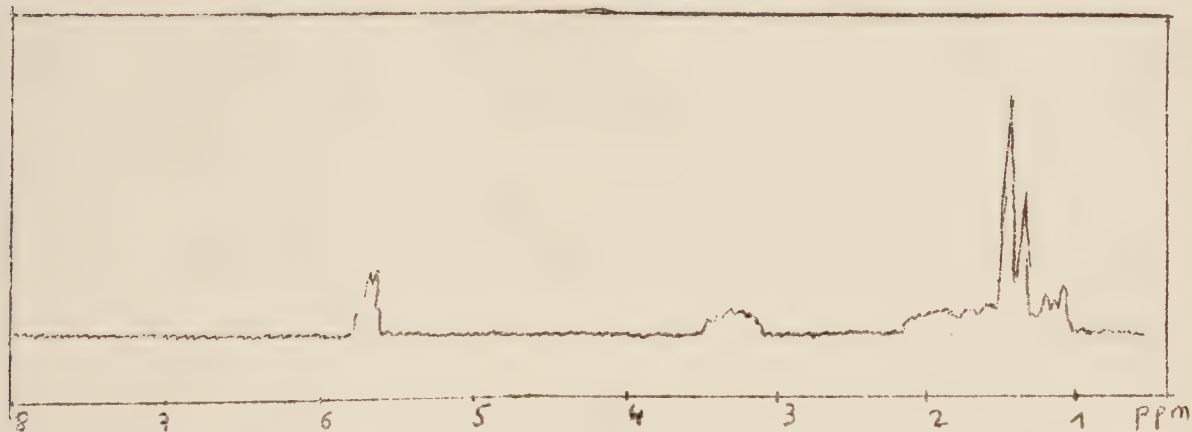
SPECTRE N° 9 - PHENYL-5 METHYL-2 PARADIOXENE-2



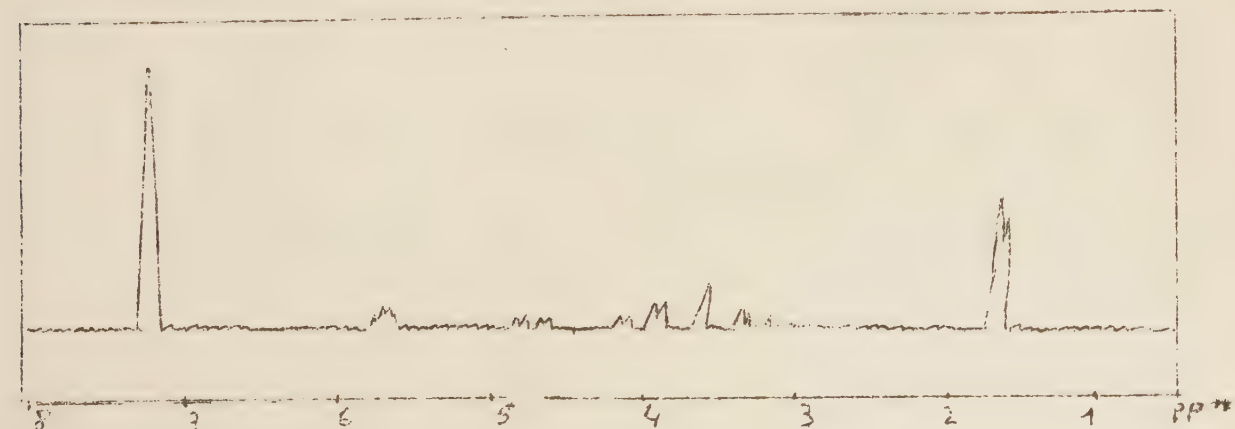
SPECTRE N° 10 - CYCLOHEXANO METHYL-2 PARADIOXENE-2,6 cis



SPECTRE N° 11 - CYCLOHEXANO METHYL-2 PARADIOXENE-2,6 trans



SPECTRE N° 12 - PHENYL-6 METHYL-2 PARADIOXENE-2



INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- (1) W.J. CROXALL et N.D. DAWSON "US Patent" 3,048,598 7.8.62
- (2) L. HENRY Ber, 1875, 8, 398
- (3) J. COLONGE et R. GELIN Bull. Soc. Chim., 1954, 21, 208
- (4) A.P. WILLIAMSON Ann. Chim., 1851, 77, 37-49
- (5) A. TAKAHASHI et Y. MATSUMOTO Nippon Kagaku Zasshi, 1963, 84, 145
- (6) A. VARAGNAT Thèse Lyon (1964)
- (7) A.A. PETROV J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 1944, 14, 1038
- (8) A.A. PETROV J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 1946, 16, 1206
- (9) H.C. CHITWOOD et B.T. FREURE J.Am. Chem. Soc., 1946, 168, 680
- (10) W. REEVE et A. SADLE J.Am. Chem. Soc., 1950, 72, 1251
- (11) A.R. SEXTON et E.C. BRITTON J.Am. Chem. Soc., 1948, 70, 3606
- (12) W. DAVIES et W.E. SAVIGE J.Chem. Soc., 1951, page 774
- (13) S.M. GURVICH Zhur. Obshchei. Khim., 1955, 25, 1713
- (14) H. SHIGEMATSU Kogyo Kagaku Zasshi, 1961, 64, 1583
- (15) J. KATURA et F. PATAT Makromol. Chem., 1963, 68, 158-65 Chem. Abstr., 1964, 60, 9117 a
- (16) G.P. MAC SWEENEY, L.F. WIGGINS et D.J.C. WOOD, J. Chem. Soc., 1955, page 37
- (17) A. KAELEN Helv. Chim. Acta, 1947, 30, 2132
- (18) S. WINSTEIN et L.L. INGRAHAM J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 1738
- (19) W. REEVE et I. CHRISTOFFEL J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 1480
- (20) D. SWERN, G.N. BILLEN, H.B. KORIGHT J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 1151

- (21) C.O'GUSS J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 3460
- (22) C.O'GUSS J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 1257
- (23) J. COHEN, M. DUGHI, V.A. NOTARO, G. PINKUS J. Org. Chem., 1962, 27, 814
- (24) W.S. HICKINBOTTOM et D.R. HOGG J. Chem. Soc., 1954, page 4200
- (25) F.N. HAYES et C. GUTBERLET J. Am. Chem. Soc., 1952, 72, 3321
- (26) E.C. BRITTON et A.R. SEXTON US Patent 2,620,359 (2.12.1952) Chem. Abstr., 1953, 47, 10554a
- (27) C. STEVENS et O. GRUMMIT J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 4876
- (28) J. BOESCKEN et J. VAN GIFFEN Rec. Trav. Chim. (Pays Bas), 1921, 39, 183
- (29) L. BRUNEL Ann. Chim., 1905, (8), 6, 200
- (30) H. FRIESE Ber., 1931, 64, 2103
- (31) R. GRIEGEE et H. STANGER Ber., 1936, 69, 2753
- (32) A. FURST, P.A. PLATTNER J. Colloid. Sci., Suppl. N° 1 (1954)
- (33) A.E. OSTERBERGER "Organic Syntheses" 5 35
- (34) J. COLONGE, L. CUMET Bull. Soc. Chim., 1947, 14, 839
- (35) A.C. NEISH et F.J. MAC DONALD Can. J. Research., 1947, 2513, 70-79
- (36) S.F. BIRCH, J. HABESHAW, R.W. RAE "Brit 702-191 (13.1.1954)
- (37) R.F. FISHER et C.W. SMITH J. Org. Chem., 1960, 25, 319
- (38) H. HIBBERT et M.S. WHELEN J. Am. Chem. Soc., 1929, 51, 3115
- (39) K. SAUFEL et F.K. RUSSOW Chem. Abstr., 1933, 27, 4702
- (40) V. FAAS et HILGERT "Ber.", 1954, 87, 1343
- (41) R.H. WILEY U.S. Patent 2.432.601 (1947)
- (42) R.K. SUMMERBELL J. Am. Chem. Soc., 1935, 57, 2364
- (43) C.J. WEST Chem. Abstr., 1936, 30, 1795
- (44) R.K. SUMMERBELL J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 3016
- (45) R.K. SUMMERBELL et H.E. LUNK J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 4802

- (46) M.J. ASTLE et WILLIAMS US Patent 2,756,240 (1957)
- (47) J.B. BELL U.S. Patent 2,807,629 (24.9.1957)
- (48) R.K. SUMMERBELL J. Org. Chem., 1962, 27, 4433
- (49) G. EGLINTON, E.R.H. JONES, M.C. WHITING J. Chem. Soc., 1952, page 2873
- (50) R. PAUL et S. TCHELITCHEFF C.R. Acad. Sci., 1950, 230, 1872
- (51) R.K. SUMMERBELL J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 3878
- (52) R.K. SUMMERBELL J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 6219
- (53) R.K. SUMMERBELL J. Org. Chem., 1962, 27, 4466
- (54) W.J. CROXALL et N.D. DAWSON U.S. Patent 3,021,341 (13.2.1962)
- (55) A.R. KATRITSKY, A.M. MONRO, G.W.H. POTTER, R.E. REAVILL et M.J. SEWELL "Chemical Communication, 1965, page 58
- (56) G.B. MARINI BETTOLO, R. LANDI VITTORY et L. PAOLONI Gazzetta, 1956, 86, 1336
- (57) J.B. MILLERS J. Org. Chem., 1960, 25, 1279
- (58) B. GIROUD-ABEL - Thèse Lyon - 1965
- (59) E. CASPI, Ph.A. WITTSTRUCK, D.M. PIATAK J. Org. chem., 1962, 27, 3183
- (60) A.I. MEYERS et K. BABURAO J. Heterocyclic. Chem., 1964, 1, 203
- (61) A.T. BOTTINI, F.P. CORSON, E.F. BOTTNER, J. Org. Chem. 1965, 30, 2988
- (62) W.A. LARZIER et H.R. ARNOLD "Organic Syntheses", 1943, Coll. Vol. II, 142
- (63) R. MOZINGO J. Am. Chem. Soc., 1948, 71, 3528
- (64) J.H. ROSS Anal. Chem., 1953, 25, 1288
- (65) R.L. SCHRINER et FUSON "Systematic identification of Organic Compounds" page 148
- (66) MEUBERG Bio. Z., 1932, 255, 23
- (67) H.T. NEKER, W.J. CROXALL, et E.H. KROCKER "U.S. Patent 2,514,786" (11.7.1950)
- (68) F. TELLEGEN "Dioxaan en derwaten", Delft, (Hollande) Octobre 1934, Chapitre II

- (69) J. BOESEKEN, F. TELLEGEN, P. COHEN HENRIQUEZ, J. Am. Chem. Soc., 1933, 55, 1284
- (70) J. DECOMBE et J. RABINOVITCH C.R. Acad. Sci., 1947, 225, 583
- (71) O.H.R. BARTON et E. MILLER, J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 370
- (73) J.L. JUNK Chem. Abstr., 1963, 59, 778g
- (74) N.D. FIELD U.S. Patent 3,072,623 (8.1.1963)
- (75) R. PAUL Bull. Soc. Chim., 1935, 2, 311.

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	1

PREMIERE PARTIE

PREPARATION DE PROPARGYLOXYALCANOLS SUBSTITUES

CHAPITRE I

Actions des dérivés monosodés d' α glycols sur le chlorure de propargyle.	4
---	---

CHAPITRE II

Additions des alcools acétyléniques vrais sur les époxydes.	11
--	----

DEUXIEME PARTIE

CYCLISATION DE PROPARGYLOXYALCANOLS SUBSTITUES

Bibliographie	27
Etude théorique	33
Etude pratique	54

TROISIEME PARTIE

ADDITION D'ALCOOLS SUR LES PARADIOXENES-2	94
CONCLUSIONS GENERALES	106
SPECTRES INFRAROUGES	107
SPECTRES R.M.N.	113
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	118

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

MECANISMES DE TEINTURE DU COTON PAR LES COLORANTS DIRECTS

Vu :

Les Membres du Jury,

J. COLONGE

J. CHOPIN

G. DESCOTES

A. ARSAC

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le Novembre 1965

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

